ORSAY

Série A
n° d'ordre
873

T H E S E

présentée

A U C E N T R E D' O R S A Y

UNIVERSITE PARIS-SUD

pour obtenir

le grade de Docteur ès Sciences Physiques

par

C. THIBAUDIER

Thèse : Sur les surfaces en liaisons fortes.

Soutenue le 15 Janvier 1972 devant la commission d'examen.

MM. A. GUINIER Président
P. AIGRAIN
J. FRIEDEL Examinateurs
J. LEGRAND DES CLOIZEAUX

ORSAY

Série A
n° d'ordre
873

T H E S E

présentée

A U C E N T R E D' O R S A Y

UNIVERSITE PARIS-SUD

pour obtenir

le grade de Docteur ès Sciences Physiques

par

C. THIBAUDIER

Thèse : Sur les surfaces en liaisons fortes.

Soutenue le 15 Janvier 1972 devant la commission d'examen.

MM. A. GUINIER Président
P. AIGRAIN
J. FRIEDEL Examinateurs
J. LEGRAND DES CLOIZEAUX

UNIV.
LEIDEN
MBL.

REMERCIEMENTS

Monsieur le Professeur J. FRIEDEL m'a accueilli au Laboratoire de Physique des Solides de la Faculté des Sciences d'Orsay et a assumé, avec une longue patience, la direction de ce travail; c'est dire bien faiblement la dette que j'ai contractée envers lui et dont je ne saurais m'acquitter en quelques mots. Qu'il veuille simplement trouver ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

Toute ma gratitude va à mes camarades du laboratoire de Physique des Solides pour l'amicale cohésion qu'ils ont su y faire régner, et très particulièrement à Madame Cyrot-Lackmann qui a inspiré une partie de ce mémoire; je lui suis redevable de fructueuses et chaleureuses discussions.

Il m'est agréable enfin de remercier tous ceux qui avec amabilité et efficacité ont assuré la réalisation matérielle de ce texte : Monsieur Saint Martin, Mesdames Giron, Thaissen et Touchant, pour ne citer que ceux-là.

TABLE DES MATIERES

pages

INTRODUCTION 1

I. La description du solide coupé dans le cas général 1
A. Les interactions ions-électrons 1
B. Les interactions électrons-électrons 2

II. La géométrie de la surface 4
A. Le groupe de la surface 4
B. Les moellons 5
C. L'ordre de la surface 5
D. Un cas particulier 6

III. Le modèle de solide coupé 7
A. Le solide parfait 7
B. Le solide coupé 9
C. Traces, densités d'états et moments 10
D. Retour à une surface quelconque et à un solide quelconque 12
E. Remarques 13

IV. Energie de cohésion et tension superficielle en liaisons fortes 15
A. L'énergie de cohésion 15
B. La tension superficielle 16

V. Plan 17

CHAPITRE I : EQUATION DES ONDES ET BANDE "s" 18

I. La diffusion des ondes de Bloch par la surface 19
A. L'hamiltonien réduit 19
B. L'équation aux différences 20
C. Les solutions de l'équation aux différences 22
D. La diffusion des ondes électroniques par la surface 23

II. Les états localisés 25
A. Le cas général pour le cristal semi-infini
1. La détermination des états localisés 25
2. Les plans simples 28
B. Dérive négligeable 29

III. Les plans simples 31
A. Le déphasage du cristal semi-infini 32
B. Le cristal fini et la quantification 32
C. Les calculs de trace 32
IV. Surfaces d'ordre quelconque 36
V. Remarques en guise de conclusion 43

CHAPITRE II : LES MOMENTS 44
Introduction 44
I. Préliminaires : lignes L et opérateurs $\Omega_n(M)$ 46
II. Le solide parfait 49
III. Le cristal coupé par un plan de symétrie 52
A. Cas général 52
B. Cas des surfaces simples 53
IV. Le solide coupé par un plan quelconque 55
A. Les fonctions génératrices 55
B. Détermination de $F_q(Z,\vec{k})$ 56
C. Détermination de $G_q(Z,\vec{k})$ 57
D. La fonction génératrice des moments 58
E. Retour sur les plans de symétrie 59
F. Extensions 59

CHAPITRE III 60

PREMIERE PARTIE : ILLUSTRATION DES FORMULES DU CHAPITRE II 61
I. Le réseau cubique simple (bandes "s","p","d") 62
II. Bande "s" et réseau cubique centré 67
III. Bande "s" et réseau cubique à faces centrées 70

DEUXIEME PARTIE : FORMES ASYMPTOTIQUES ET SINGULARITES DE VAN HOVE 72
I. Le réseau cubique simple 73
II. Une méthode de développements asymptotiques 75

A. Généralités 75
B. Règles pratiques 76
C. Applications 78
1°) Bande "s" et plan (1,1,1) du cubique simple 78
2°) Bande "s" du cubique centré 80

CHAPITRE IV 84

Introduction 84

I. Les inégalités de Tchebycheff-Markov-Krein 86
a) Le problème de Tchebycheff et Markov 86
b) Masse maximale et mesures canoniques 87
c) Les calculs pratiques 89
d) Le cas n = 2 90

II. Applications 93
a) Paramètres liés à une densité d'états 93
b) Paramètres liés à une différence de densités d'états 97

CONCLUSION GENERALE 100

APPENDICE A.I 102

APPENDICE A.II (calcul de Δ") 103

APPENDICE A.III : Etats localisés d'un cristal d'épaisseur finie limité par des plans simples 106

APPENDICE A.IV : Décomposition de $H'(\vec{\ell})$ en opérateurs simples 108

APPENDICE A.V : Formule des déphasages généralisés 110

APPENDICE A.VI 113

APPENDICE A.VII 114

APPENDICE A.VIII: Phase stationnaire à plusieurs variables 117

APPENDICE A.IX : Polynomes orthogonaux et moments 122

APPENDICE A.X : Moments d'une différence de densités d'états 123

BIBLIOGRAPHIE 125

I N T R O D U C T I O N

Le calcul de certains paramètres caractéristiques des métaux de transition liés à la présence d'une interface (tension superficielle, énergie de mâcle ou de faute d'empilement) peut se ramener, dans un modèle de liaisons fortes, au calcul d'une variation de la densité d'états à un électron, proportionnelle à l'aire de l'interface. Nous analysons les problèmes mathématiques que posent deux approches au calcul de cette variation.

Dans cette introduction, nous précisons le modèle utilisé, après l'avoir situé par rapport aux diverses approximations possibles ; puis, ayant donné les définitions et les notations indispensables pour la suite, nous terminons par un plan succint.

I. LA DESCRIPTION DU CRISTAL COUPE DANS LE CAS GENERAL

Une fois faite la classique approximation de Born-Oppenheimer qui découple le mouvement des ions de celui des électrons, toute tentative de description du cristal coupé doit commencer par un double choix : celui du potentiel décrivant l'interaction ions-électrons, et celui du mode de traitement des interactions électrons-électrons dans la bande de conduction. Ces deux choix ne sont pas en toute rigueur indépendants, mais il est tout à fait acceptable de les séparer, au moins dans un premier temps.

A) Les interactions ions-électrons

La rubrique "potentiel ionique" comprend d'abord la description de la forme générale de la surface : spécification des ions retenus pour former le solide coupé et des variations des paramètres cristallins au voisinage de la surface (relaxation superficielle) ; elle comprend aussi le choix du potentiel créé par chaque

ion (potentiel de l'ion libre, de l'atome libre, ou potentiel intermédiaire) et la prise en charge des effets de polarisation des couches internes des ions voisins de la surface.

Sauf dans le cas exclu d'interactions à longue portée entre les ions (solides ioniques[1][2]) la forme précise de la surface n'a pas d'incidence dramatique sur la tension superficielle ; il sera commode pour nos calculs de conserver au solide coupé une certaine périodicité et l'on pourra se contenter de supposer le cristal limité à un plan dense ; ce point sera repris en détail au § II. De plus, les potentiels individuels des ions doivent être voisins de leurs homologues dans le cristal parfait. On peut donc escompter un modèle relativement satisfaisant en prenant un réseau rigide d'ions rigides, en traitant, le cas échéant la relaxation et la polarisation par un procédé de perturbation.

B) Les interactions électrons-électrons

Les interactions dans la bande de conduction ont été d'abord étudiées à partir d'approximations dites à un électron[3][4] ; on a pu ainsi, sous des hypothèses assez générales, justifier le modèle macroscopique de la couche dipolaire, et de plus mettre en évidence des états localisés au voisinage de la surface[4][5]. Avec le développement des techniques du problèle à N corps d'autres modèles sont apparus qui sortent du cadre de nos préoccupations ; on en trouverait une bibliographie détaillée par exemple dans [6]. L'emploi de ces procédés raffinés est indispensable, même pour reprendre dans l'approximation de Hartree self-consistente[7] un modèle aussi rustique que celui d'un gaz d'électrons libres et indépendants enfermés entre des barrières de potentiel infinies. Il faut néanmoins noter qu'en dépit de sa simplicité ce modèle fournissait un ordre de grandeur acceptable pour la tension superficielle des métaux normaux[8] ; mais son extension à des électrons presque libres ne se faisait aisément que pour des surfaces constituées par des plans de symétrie[9], et le calcul de la tension superficielle n'était envisageable qu'au prix d'une sérieuse modification des conditions aux limites[10].

Il est néanmoins un cas où il est possible d'esquiver l'évaluation des interactions électrons-électrons, du moins dans le calcul des quantités d'intérêt pratique, qui se présentent le plus souvent comme des différences d'énergie entre deux phases : c'est celui où l'approximation des liaisons fortes donne une description satisfaisante du cristal parfait, ce qui est précisément le cas des métaux des séries de transition. Nous reviendrons sur ce point au § IV, après avoir présenté au § III le modèle du solide coupé en liaisons fortes.

o o
o

II. LA GEOMETRIE DE LA SURFACE

La présence d'une surface absolument quelconque peut priver le solide coupé de toute espèce de symétrie de translation ; une telle surface n'est peut-être pas très physique : celles que l'on observe présentent en effet, au moins localement, une certaine régularité ; de plus elle rend impraticable le calcul des densités d'états, qui, nous le verrons au § III, se présentent comme somme de contributions des divers atomes du cristal coupé. Illustrons ce fait dans le cas où la maille du cristal parfait ne renferme qu'un seul atome. Définissons provisoirement le cristal coupé comme l'ensemble des atomes du cristal parfait situés d'un même côté d'une surface analytique assujettie à séparer l'espace et à ne rencontrer qu'en un seul point toute parallèle à une direction dense Δ (Fig. 1). Il sera naturel de regrouper les contributions des atomes d'une même file parallèle à Δ, mais en l'absence d'autre hypothèse nous ne saurons pas relier les contributions de deux files distinctes. Tout au plus pourrons nous définir une contribution moyenne par file qui de par sa définition même sera aussi malaisée à calculer qu'à utiliser. Aussi devons nous dans le cas général, tant pour des raisons physiques que pour la commodité des calculs, supposer à la surface une certaine périodicité, excluant ainsi de notre étude les surfaces "rugueuses".

A) Le groupe de la surface

Nous imposons donc au solide coupé d'être invariant par un sous-groupe Γ de rang deux du groupe des translations du solide parfait ; Γ sera dit le groupe de la surface. Dans la représentation de Bravais, l'image de Γ sera un réseau situé dans un plan dense du réseau spatial dont la direction définira la direction de la surface. Notons que l'image de Γ peut être constituée de l'ensemble des noeuds du plan dense ou n'être qu'un sous-réseau strict de cet ensemble ; dans le premier cas, Γ sera dit maximal.

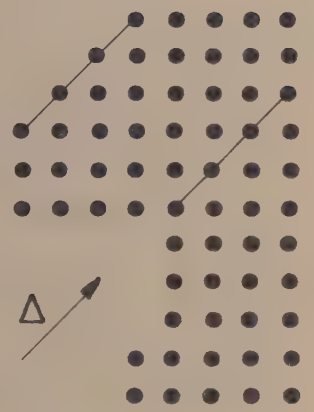


Fig.1 - Surface rugueuse

Les deux files d'atomes parallèles à Δ ne fourniront pas la même contribution à la densité d'états.

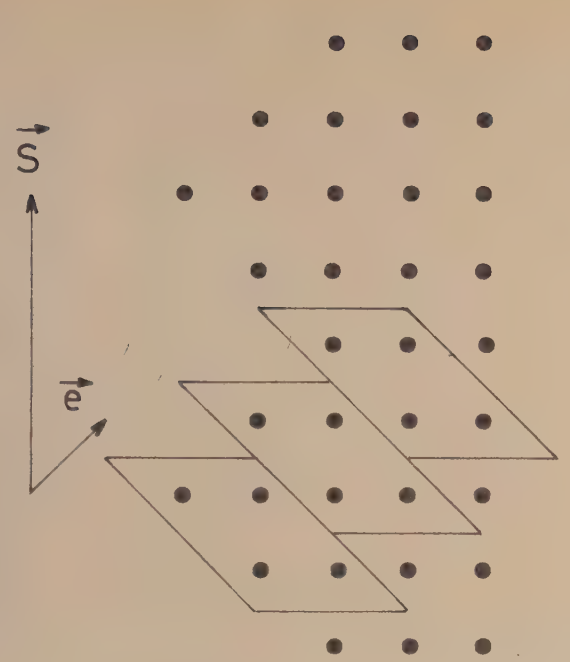
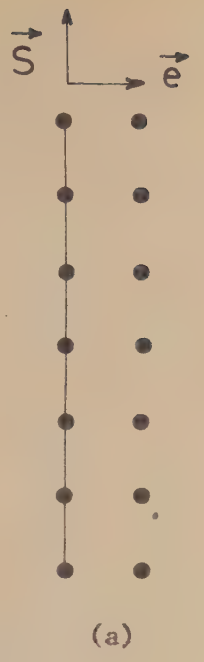


Fig.2 - Surface périodique d'ordre 3

On a encadré 3 moellons d'une même file, tous singuliers; répétés par les translations $\vec{S}$ du groupe de la surface ils engendrent 3 couches singulières.



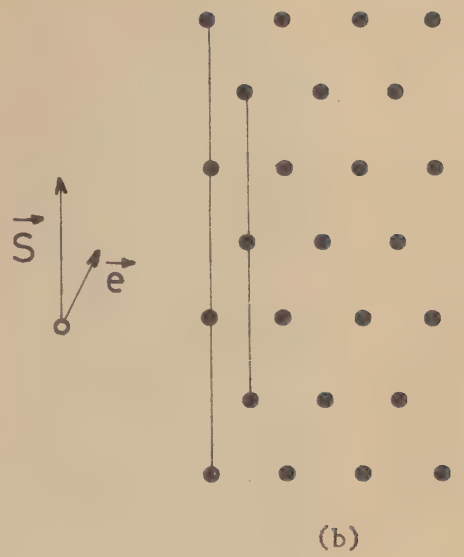


Fig.3 - Plan surface simple (a) ou d'ordre 2 (b)

On a relié entre eux les atomes des plans singuliers.

B) Les moellons

On pourra alors définir un groupement d'atomes baptisé moellon (suivant une terminologie introduite par V.Lane pour les solides ioniques) tel que le solide coupé soit constitué par un empilement de moellons identiques.

Plus précisément, il existera un moellon origine tel que le solide coupé soit la réunion des moellons se déduisant du moellon origine par des translations $\vec{T}$ de la forme

$$\vec{T} = \vec{S} + q\vec{e} \qquad (1)$$

où $\vec{S}$ appartient à Γ, $\vec{e}$ est une translation du réseau d'espace non parallèle à la surface et q un entier positif ou nul. Les moellons correspondant à un même $\vec{S}$ formeront une file, ceux correspondant à un même q, la couche d'indice q.

C) L'ordre de la surface

L'approximation des liaisons fortes que nous utilisons par la suite fait jouer un rôle essentiel à l'environnement d'un atome par ses "premiers voisins". Pour des systèmes autres que cubiques, cette terminologie est ambigüe. Nous définirons des voisins de même ordre comme étant équidistants du site central ; les intégrales de dérive ou de résonance qui leurs sont associées sont alors égales, au moins pour une bande "s" ; l'ensemble des voisins pour lesquels l'une de ces intégrales est non nulle constituera l'environnement fondamental d'un site. Comme le montre l'exemple d'un réseau quadratique, un réseau aura toujours une base formée de translations fondamentales, mais qui ne définiront pas toutes nécessairement des premiers voisins. Nous sommes donc conduits à définir les moellons singuliers comme ceux dont au moins un des atomes constituants possède moins de voisins fondamentaux qu'il n'en aurait dans le solide parfait.

Les moellons singuliers se regroupent en couches singulières dont le nombre sera l'ordre de la surface (Fig. 2).

D) Un cas particulier

Pour un solide parfait à un atome par maille, et dans le cas où le groupe de la surface est maximal, les moellons ne renferment qu'un seul atome et les couches se réduisent à une famille de plans denses parallèles ; on parlera alors de plan d'indice q, plan-surface, plans singuliers, etc. Si le plan-surface est le seul plan singulier, la surface sera dite simple (Fig. 3).

° °
°

III. LE MODELE DE SOLIDE COUPE

Ainsi que nous l'avons annoncé nous adoptons le cadre des liaisons fortes en raison de la catégorie des métaux auxquels nos calculs doivent s'appliquer. Cette approximation est classique pour le solide parfait (voir par exemple [11]) ; nous en réexposons quelques aspects dans une formulation matricielle qui nous sera nécessaire au chapitre II.

Pour ne pas alourdir l'exposé, nous nous limitons dans les trois premières sections au cas où la maille du solide parfait ne renferme qu'un seul atome, et où le groupe de la surface est maximal (Cf. § II,A et D) ; dans la quatrième section nous indiquerons les modifications qui permettent de traiter le cas général.

A) Le solide parfait

L'étude du solide parfait repose sur deux familles d'approximations :

1°) Les états propres de l'Hamiltonien H à un électron appartiennent à l'espace engendré par l'ensemble des fonctions d'onde atomiques, appartenant à un même niveau atomique d'énergie E_o, et centrées sur tous les atomes du réseau ; des fonctions atomiques appartenant à des sites différents sont orthogonales. Si $P(\vec{R})$ désigne le projecteur orthogonal sur les états atomiques au site $\vec{R}$, on a donc :

$$P(\vec{R})P(\vec{S}) = \delta(\vec{R},\vec{S})P(\vec{R}) \qquad (2)$$

$$\Sigma P(\vec{R}) = 1 \qquad (3)$$

δ étant un symbole de Kronecker et la sommation étant étendue à tous les sites du réseau.

2°) Décomposons la matrice hamiltonienne en blocs $H(\vec{R},\vec{S})$, en prenant comme ensembles d'indices celui des noeuds du réseau.

Si les états atomiques centrés en $\vec{R}$ se déduisent de ceux centrés en S par la translation $\vec{R}-\vec{S}$, l'invariance de H par les translations du réseau montre que $H(\vec{R},\vec{S})$ ne dépend que de $\vec{R}-\vec{S}$. L'approximation des liaisons fortes suppose alors que les seuls blocs non nuls sont ceux des types $H(\vec{R},\vec{R})$ et $H(\vec{R}+\vec{v},\vec{R})$ où $\vec{v}$ est l'une des translations fondamentales. (Cf. II,C)

Nous posons :

$$\begin{aligned} H(\vec{R},\vec{R}) &= H(0) \\ H(\vec{R}+\vec{v},\vec{R}) &= H(\vec{v}) \end{aligned} \qquad (4)$$

Les matrices H(0) et $H(\vec{v})$ ayant pour ordre celui de la dégénérescence du niveau atomique.

Les éléments non diagonaux d'un bloc diagonal $H(\vec{R},\vec{R})$ se présentent comme une somme d'intégrales portant sur deux états atomiques au site $\vec{R}$ et le potentiel atomique centré successivement sur les voisins fondamentaux de $\vec{R}$; les éléments diagonaux s'obtiennent en ajoutant à la somme précédente l'énergie du niveau atomique E_o.

Dans le cas d'un niveau atomique non dégénéré, la matrice H(0) (qui est égale à tous les $H(\vec{R},\vec{R})$) est scalaire ; sa valeur décrit le déplacement du centre de la bande par rapport à E_o. Par abus de langage nous désignerons H(0) dans le cas général sour le nom de matrice de dérive, terminologie qui n'est justifiée que dans le cas d'un atome par maille (Cf. D). Les éléments d'un bloc $H(\vec{R}+\vec{v},\vec{R})$ sont des "intégrales de résonance", faisant intervenir un état atomique et le potentiel atomique en $\vec{R}$, et un état atomique au site $\vec{R}+\vec{v}$. Pour cette raison les matrices $H(\vec{v})$ seront appelées matrices de résonance.

Avec ces conventions, on peut écrire :

$$H = \sum_{\vec{R}} P(\vec{R})HP(\vec{R}) + \sum_{\vec{R}} \sum_{\vec{v}} P(\vec{R}+\vec{v})HP(\vec{R}) \qquad (5)$$

Les matrices $P(\vec{R})HP(\vec{R})$ (resp. $P(\vec{R}+\vec{v})HP(\vec{R})$) ont tous leurs éléments nuls, sauf ceux du bloc d'indice $(\vec{R},\vec{R})$ (resp. $(\vec{R}+\vec{v},\vec{R})$), ce dernier bloc étant égal à H(0) (resp. $H(\vec{v})$).

Notons enfin qu'une matrice du type $P(\vec{T})HP(\vec{S})HP(\vec{R})$ ne diffère de la matrice nulle que par le bloc d'indices $(\vec{T},\vec{R})$ qui est égal à $H(\vec{T},\vec{S})H(\vec{S},\vec{R})$.

B) Le solide coupé

Définissons le géométriquement comme constitué par les atomes du solide parfait situés d'un même côté d'un plan dense ou dans ce plan ; nous sommes alors dans la situation décrite en II,D. Faisons les hypothèses suivantes :

1°) le réseau est rigide : toute relaxation superficielle est négligée

2°) les ions sont rigides : les contributions individuelles des ions au potentiel du réseau sont les mêmes que dans le solide parfait.

3°) les états propres de l'Hamiltonien H' à un électron appartiennent à l'espace engendré par les états atomiques centrés aux noeuds du cristal coupé.

La troisième hypothèse entraine que les équations (2) et (3) restent valables à condition de poser $P(\vec{R}) = 0$ si $\vec{R}$ est à l'extérieur du cristal coupé, ou encore à limiter la sommation figurant dans (3) aux sites du demi-cristal. Pour achever de déterminer le problème il suffit de relier les blocs de H' à ceux de H.

En reprenant l'étude des blocs de résonance et de dérive faite à la section précédente on voit immédiatement que :

$$H'(\vec{R}+\vec{v},\vec{R}) = 0 \qquad (6)$$

dès que l'un des sites $\vec{R}$ ou $\vec{R}+\vec{v}$ est extérieur au solide coupé ; dans le cas contraire :

$$H'(\vec{R}+\vec{v},\vec{R}) = H(\vec{R}+\vec{v},\vec{R}) = H(\vec{v}) \qquad (7)$$

La définition d'un bloc diagonal fait intervenir l'environnement

fondamental du site qui l'indexe et demande plus de précautions. Notons d'abord que si $\vec{R}$ est extérieur au cristal coupé

$$H'(\vec{R},\vec{R}) = 0 \qquad (8)$$

De plus, H' n'est plus invariant que par des translations parallèles à la surface ; on aura donc avec les notations de (II,B) :

$$H'(\vec{S}+q\vec{e}, \vec{S}+q\vec{e}) = H'(q\vec{e},q\vec{e}) = H'(q) \qquad (9)$$

Si le plan d'indice q n'est pas singulier, autrement dit si q est supérieur ou égal à l'ordre p de la surface, l'environnement de ses atomes sera le même dans le cristal parfait et dans le cristal coupé ; on aura donc :

$$H'(q) = H(0) \qquad q \geq p \qquad (10)$$

Si $q < p$ les matrices H'(q) diffèreront de H(0) ; il n'y a pas lieu ici d'étudier plus avant leur structure.

C) Traces, densités d'états et moments

Montrons que le formalisme précédent permet d'éviter les difficultés signalées au début du § II, et de définir sans ambiguïté une densité électronique par atome du cristal parfait et une variation de densité électronique par atome de la surface(*).

Il nous faut pour celà revenir sur le calcul de la trace Tf d'une fonction f de l'énergie, c'est-à-dire de la somme des valeurs de f pour tous les états d'énergie.

On a évidemment suivant les cas :

$$Tf = Tr\ f(H) \qquad (11,a)$$

ou

$$Tf = Tr\ f(H') \qquad (11,b)$$

(*) par abus de langage : on obtient en fait une variation de la densité d'états par file d'atomes supplémentaires de la surface ces files étant évidemment en nombre égal à celui des atomes de la surface.

TrX désignant la trace au sens habituel de l'opérateur X. L'invariance de la trace dans un changement de base permet d'écrire pour le solide parfait

$$Tf = \sum_{\vec{R}} Tr\ P(\vec{R})f(H)P(\vec{R}) \qquad (12)$$

mais

$$Tr\ P(\vec{R})f(H)P(\vec{R}) = Tr\ P(0)f(H)P(0) = Tr\ f(H)P(0)$$

en spécialisant un site 0 dans le cristal.

On peut donc définit une trace de f par atome du cristal, que nous notons encore Tf par :

$$Tf = Tr\ f(H)P(0) \qquad (13)$$

Un raisonnement analogue dans le cas du cristal coupé conduit à définir une trace de f par file d'atomes du cristal coupé, par :

$$Tf = \sum_{q=0}^{\infty} Tr\ f(H')P(q\vec{e}) \qquad (14)$$

et une variation de trace par atome de la surface

$$\delta Tf = \sum_{q=0}^{\infty} \{Tr\ f(H')P(q\vec{e}) - Tr\ f(H)P(0)\} \qquad (15)$$

Dans le cas des densités d'états, il suffit de raisonner sur leurs transformées de Fourier qui sont respectivement $Tr\ e^{-itH}$ et $Tr\ e^{-itH'}$ nous pourrons donc définir une densité d'état n(E) par atome du cristal parfait :

$$n(E) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{itE}\ \hat{n}(t)dt \qquad (16,a)$$

avec $$\hat{n}(t) = Tr\ e^{-itH}\ P(0) \qquad (16,b)$$

et une variation de densité d'états $\delta n(E)$ par atome de la surface :

$$\delta n(E) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{itE}\ \delta\hat{n}(t)dt \qquad (17,a)$$

avec

$$\delta\hat{n}(t) = \sum_{q=0}^{\infty} \{Tr\ e^{-itH'}\ P(q\vec{e}) - Tr\ e^{-itH}\ P(0)\} \qquad (17,b)$$

Nous serons amenés dans la suite à utiliser les moments λ_n et $\delta\lambda_n$, centrés sur le niveau atomique, de n(E) et δn(E) ; nous aurons :

$$\lambda_n = \mathrm{Tr}(H-E_o)^n P(0) = \int_{-\infty}^{+\infty} (E-E_o)^n n(E)dE \qquad (18)$$

et

$$\delta\lambda_n = \sum_{q=0}^{\infty} \{\mathrm{Tr}(H'-E_o)^n P(q\vec{e}) - \mathrm{Tr}(H-E_o)^n P(0)\} = \int_{-\infty}^{+\infty} (E-E_o)^n \delta n(E)dE \qquad (19)$$

Dans le cas des liaisons fortes, n(E) et δn(E) sont à support compact et il est facile de montrer que pour toute valeur de t il est légitime de développer les exponentielles dans (16,a) et (17,a) puis d'intégrer terme à terme ; on en déduit que $\hat{n}(t)$ et $\delta\hat{n}(t)$ sont des fonctions entières de type exponentiel dont les développements de Taylor sont donnés par :

$$\hat{n}(t) = e^{itE_o} \sum_{p=0}^{\infty} \frac{(-it)^p}{p!} \lambda_p \qquad (20)$$

$$\delta\hat{n}(t) = e^{itE_o} \sum_{p=0}^{\infty} \frac{(-it)^p}{p!} \delta\lambda_p \qquad (21)$$

Il en résulte en particulier que n(E) et δn(E) sont les seules densités d'états ayant pour moments les λ_n et les $\delta\lambda_n$ comme il est d'ailleurs classiques dans tout problème des moments de Hausdorff[12].

D) Retour à une surface générale et à un solide quelconque

Moyennant quelques modifications dans les définitions, le formalisme précédent s'étend au cas où le groupe Γ de la surface n'est pas maximal, et où la maille élémentaire du solide parfait renferme plusieurs atomes ; rien ne s'oppose d'ailleurs à ce que ces atomes soient d'espèces différentes bien qu'une telle situation ne se rencontre évidemment pas pour un métal pur. Introduisons le réseau $\mathcal{R}$ engendré par $\vec{e}$ et l'image de Bravais de Γ. Le solide parfait s'analyse en moellons associés aux sites de $\mathcal{R}$. Les projecteurs $P(\vec{R})$ seront définis pour les seuls sites $\vec{R}$ de $\mathcal{R}$; $P(\vec{R})$ sera le projecteur orthogonal sur l'ensemble des états

atomiques des divers atomes constituant le moellon au site $\vec{R}$.

La matrice hamiltonienne du cristal parfait sera décomposée en blocs obtenus en prenant $\mathcal{R}$ pour chacun des ensembles d'indices. Ces blocs auront pour ordre la somme des ordres des dégénérescences des atomes d'un moellon ; ils jouirent, vis à vis des translations de $\mathcal{R}$ des mêmes propriétés que les blocs de la section A vis à vis des translations du réseau de Bravais. Les seuls blocs non nuls seront les blocs diagonaux et ceux ayant des indices "premiers voisins" dans $\mathcal{R}$. Des considérations analogues valent pour le solide coupé. Notons que les blocs diagonaux ont maintenant parmi leurs éléments des intégrales de résonance entre atomes d'un même moellon, mais ne dépendent de l'environnement du moellon que par l'intermédiaire d'intégrales de type dérive. Par conséquent, si l'on fait l'hypothèse, essentielle aux calculs du chapitre II, que les intégrales de dérive sont négligeables devant les intégrales de résonance, nous aurons, quelque soit q entier positif

$$H'(q) = H(0) \qquad (22)$$

Avec ces conventions, toutes les équations précédemment écrites restent valables. Remarquons néanmoins que les équations (16) définissent alors une densité d'états par moellon, et les équations (17), une variation de densité d'états par moellon de la surface. Pour rapporter cette dernière quantité à l'unité de surface, il convient de la diviser par l'aire de la maille élémentaire du réseau associé au groupe de la surface.

E) Remarques

Terminons ce paragraphe par les remarques suivantes :

1°) Le calcul des éléments des matrices $H(0)$, $H(\vec{v})$, $H'(q)$, autrement dit celui des diverses intégrales de résonance et de dérive, suppose la détermination des potentiels atomiques et ne sera pas envisagé dans ce travail. Ces éléments qui renferment toute l'information disponible sur les interactions seront pris comme des paramètres phénoménologiques.

2°) Pour tenter de s'affranchir de l'hypothèse de liaisons fortes, on pourrait songer à substituer aux fonctions atomiques des fonctions de Wannier. Ce procédé est à prescrire, car si l'on obtient bien ainsi un système complet pour les états du cristal parfait, il n'en va pas de même pour le cristal coupé du moins dans le cas où les fonctions de Wannier et les fonctions atomiques ne coïncident pas (bande dégénérée), les fonctions de Wannier peuvent concentrer une fraction importante de la charge dans les cellules voisines de celles auxquelles elles sont attachées et la représentation du voisinage de la surface devient mauvaise.

3°) Dans toute la suite l'exposé sera fait en supposant que le cristal parfait n'a qu'un atome par maille, et que le groupe de la surface est maximal. Des indications seront données le cas échéant, permettant de passer à la situation la plus générale.

° ° °

IV. ENERGIE DE COHESION ET TENSION SUPERFICIELLE EN LAISONS FORTES

L'approximation des liaisons fortes se fonde physiquement sur l'hypothèse que les électrons séjournent relativement longtemps au voisinage d'un même atome du cristal. Il est alors raisonable d'admettre que les énergies d'échange ou de corrélation ont des valeurs très voisines dans l'atome libre, le cristal coupé ou le cristal parfait, et que par conséquent elles s'éliminent du résultat dans le calcul d'une différence d'énergie entre deux des phases précédentes ; dans ce cas il suffit donc d'étudier le mouvement d'électrons indépendants dans le potentiel du réseau.

A) L'énergie de cohésion

Si n(E) est la densité des états électroniques par unité d'énergie et par atome d'un cristal parfait traité dans le modèle précédent, l'énergie de cohésion (par atome) $C(E_F)$ pour une bande remplie jusqu'au niveau de Fermi E_F, sera donnée par :

$$C(E_F) = \int_{-\infty}^{E_F} (E_o - E) n(E) dE \qquad (23)$$

où E_o est l'énergie de l'état atomique et en définissant $C(E_F)$ comme l'énergie (par atome) nécessaire pour transformer le cristal en un système d'atomes libres.

En désignant par Z le nombre d'électrons d'énergies inférieures ou égales à E_F, la formule précédente donne immédiatement :

$$\frac{dC}{dZ} = E_o - E_F \qquad (24)$$

$$\frac{d^2C}{dZ^2} = - \frac{1}{n(E_F)} \qquad (25)$$

le signe de ces deux dérivées rend compte de l'allure des courbes expérimentales représentant C en fonction de E_F.

B) La tension superficielle

Si maintenant nous coupons le cristal, le niveau de Fermi E_F enregistre une variation $E'_F - E_F$ proportionnelle à la surface créée due à l'absence de self-consistence du traitement.

Si $\delta n(E)$ est la variation de densité d'états par atome de la surface introduite en III,C, la tension superficielle γ définie comme l'énergie, par atome de la surface, à fournir au cristal parfait pour la séparer en deux demi-cristaux, est donnée par :

$$\gamma = \int_{E_F}^{E'_F} E\, n(E)dE + \int_{-\infty}^{E'_F} E\, \delta n(E)dE$$

en tenant compte de la relation

$$(E'_F - E_F)n(E_F) + \int_{-\infty}^{E_F} \delta n(E)dE = 0$$

qui traduit la conservation du nombre d'électrons aux termes de lignes près, on a finalement :

$$\gamma = \int_{-\infty}^{E_F} (E - E_F)\delta n(E)dE \qquad (26)$$

d'où l'on tire la relation importante :

$$\frac{d^2\gamma}{dE_F^2} = -\delta n(E_F) \qquad (27)$$

Des considérations analogues valent pour les énergies de macles ou de fautes d'empilement.

o o
o

V. PLAN

Ce travail analyse dans un certain détail deux méthodes de calcul de la variation de densité d'états $\delta n(E)$ due à la présence d'une surface.

La première méthode est exposée au chapitre I, et se fonde sur la résolution de l'équation de Schrödinger pour le soulide coupé. Des renseignements qualitatifs sont obtenus sur la structure des états localisés au voisinage de la surface et sur leurs conditions d'existence. Les calculs de densités d'états ne sont praticables que pour une bande "s" et leur complexité croît sensiblement avec l'ordre de la surface : c'est seulement pour les plans simples qu'il est possible d'expliciter des formules directement utilisables numériquement ; un exemple d'application numérique est rejeté au chapitre III.

Les chapitres suivants étendent à des réseaux quelconques et à des bandes dérivant de niveaux atomiques dégénérés une méthode de moments développée par F.Cyrot[12] pour une bande "s" dans un réseau cubique simple ou coupé par un plan $[1,0,0]$. Cette méthode exige pour aboutir que les intégrales de dérive soient négligeables devant celles de résonance, donc, comme on le verra au chapitre I exclut l'existence possible d'états localisés.

Le chapitre II donne, dans diverses situations, des procédés de calcul des moments de $n(E)$ et $\delta n(E)$ ainsi que des transformées de Fourier $\hat{n}(t)$ et $\delta\hat{n}(t)$. Le chapitre III illustre ces procédés par des exemples et montre comment il est parfois possible de déterminer le comportement asymptotique de $\hat{n}(t)$ et $\delta\hat{n}(t)$ donc les singularités de Van Hove de $n(E)$ et $\delta n(E)$, cette détermination étant essentielle pour remonter à $n(E)$ et $\delta n(E)$ par une inversion de Fourier. Lorsque l'étude asymptotique précédente n'aboutit pas, ou encore lorsque seuls les premiers moments sont effectivement calculables, on peut néanmoins obtenir des marges d'incertitude sur les quantités physiques intéressantes : nombre d'états d'énergie inférieure à une énergie donnée, énergie de cohésion, tension superficielle ; c'est l'objet du chapitre IV.

o o
o

C H A P I T R E I

EQUATION DES ONDES ET BANDE "s"

Dans ce chapitre nous abordons la résolution de l'équation de Schrödinger pour le solide coupé en nous plaçant dans la situation la plus simple que l'on puisse envisager :

- la maille élémentaire du solide parfait ne renferme qu'un seul atome
- le groupe de la surface est maximal
- la bande est engendrée par un état atomique "s".

Les deux premières hypothèses sont celles de la section (II,D) de l'introduction.

Les calculs de ce chapitre reposent sur une réduction partielle de l'Hamiltonien résultant de son invariance par les translations du groupe de la surface. La résolution du problème spectral pour l'Hamiltonien réduit se ramène à l'étude d'une équation aux différences qui nous fournira successivement :

- au § I une description qualitative de la diffusion des ondes de Bloch par la surface,
- au § II la détermination des états localisés au voisinage de la surface,
- au § III dans l'hypothèse d'une surface simple, l'évaluation, par une méthode de déphasage, de la variation de trace d'une fonction de l'énergie.

Dans le cas d'une surface d'ordre supérieur à un, la méthode précédente de calcul de trace doit céder le pas à une méthode de "déphasage généralisé" ; c'est l'objet du § IV.

Le § V conclut.

o o
o

I. LA DIFFUSION DES ONDES DE BLOCH PAR LA SURFACE

A) L'Hamiltonien réduit

L'espace engendré par les fonctions atomiques $\phi(\vec{r}-\vec{R})$ centrées sur les atomes du cristal coupé, se décompose en une somme directe dont les termes sont les sous-espaces propres communs aux opérateurs des translations réticulaires parallèles à la surface. Chacun de ces sous-espaces est associé à un vecteur $\vec{\ell}$ du plan de la surface et possède une base constituée par les fonctions $\psi(\vec{\ell},q;\vec{r})$

$$\psi(\vec{\ell},q;\vec{r}) = \Sigma\ e^{i\vec{\ell}.S}\ \phi(\vec{r}-\vec{S}-q\vec{e}) \qquad q = 0,1,... \qquad (I,1)$$

la sommation étant étendue à tous les sites S du réseau de la surface. On obtiendra tous les sous-espaces propres en faisant parcourir à $\vec{\ell}$ une zône de Brillouin du réseau précédent.

L'Hamiltonien H' du solide coupé commutant aux opérateurs de translation de ce solide, il suffira d'étudier ses rectrictions $H'(\vec{\ell})$ aux sous-espaces propres correspondants. Supposons pour simplifier que l'environnement fondamental d'un atome soit constitué de premiers voisins ; en désignant par $H'_{q',q}(\vec{\ell})$ l'élément de matrice de H' entre $\psi(\vec{\ell},q';\vec{r})$ et $\psi(\vec{\ell},q;\vec{r})$ on a immédiatement :

$$H'_{q',q}(\vec{\ell}) = (E_o+n_q\alpha)\delta_{q',q} + \beta\ S_{q-q'}(\vec{\ell}) \qquad (I,2)$$

dans cette formule :

α et β désignent respectivement l'intégrale de dérive et celle de résonance :

$$\alpha = \int|\phi(\vec{r})|^2 v(\vec{r}-\vec{R})\,d_3\vec{r} \qquad (I,3a)$$

$$\beta = \int\phi^*(\vec{r}-\vec{v})v(\vec{r})\phi(\vec{r})\,d_3\vec{r} \qquad (I,3b)$$

n_q désigne, pour un site du plan d'indice q, le nombre de ses premiers voisins situés dans ce plan ; dès que $q \geq r$, où r est l'ordre de la surface, n_q prend la valeur n qu'il a dans le solide parfait

enfin $$S_{q'-q}(\vec{\ell}) = \Sigma\, e^{i\vec{\ell}.\vec{S}} \qquad (I,4)$$

la sommation portant sur les translations $\vec{S}$ du réseau de la surface telles que $q'\vec{e}+\vec{S}$ soit premier voisin de $q\vec{e}$.

On a évidemment

$$S_{q'-q}(\vec{\ell}) = 0 \quad \text{si } |q'-q| > r \qquad (I,5)$$

$$S_{q'-q}(\vec{\ell}) = S_{q-q'}(-\vec{\ell}) = S^{*}_{q-q'}(\vec{\ell}) \qquad (I,6)$$

$S_o(\vec{\ell})$ est réel ; de plus si la surface est plan de symétrie ($r \leq 2$) ou les $S_p(\vec{\ell})$ sont réels, ou il existe σ et $e^{-ip\sigma}S_p$ est réel pour $|p| \leq r$.

Il sera parfois commode d'introduire un vecteur $\vec{k}_o$ perpendiculaire à $\vec{e}$ dont la projection sur le plan de la surface est $\vec{\ell}$; on vérifie immédiatement que l'on peut remplacer $\vec{\ell}$ par $\vec{k}_o$ dans toutes les expressions précédentes.

La matrice d'éléments $H_{q'q}(\vec{\ell})$ peut être considérée comme représentant un opérateur hermitien sur un espace de Hilbert séparable $\mathcal{H}$, que nous noterons encore $H'(\vec{\ell})$ (ou indifféremment $H'(\vec{k})$). Si l'on rapporte $\mathcal{H}$ a une base orthonormée $(\vec{e}_n)$ $n \geq 0$ $H'(\vec{\ell})$ sera défini par

$$(\vec{e}_{q'}, H'(\vec{\ell})\vec{e}_q) = H_{q'q}(\vec{\ell})$$

On montre simplement (Appendice A.I) qu'il est continu ; on a en effet :

$$\|H'(\vec{\ell})\| \leq \sup_q |E_o + n_q\alpha| + 2r \sup_m |S_m(\vec{\ell})|$$

il en résulte[14] qu'il est auto-adjoint, fait que nous utiliserons au § IV.

B) <u>L'équation aux différences</u>

Si l'on décompose la fonction $\psi(\vec{r})$ sur la base des $\psi(\vec{k}_o, q; \vec{r})$

$$\psi(\vec{r}) = \sum_{q=0}^{\infty} a(q)\psi_o(\vec{k}_o, q; \vec{r}) \qquad (I,8)$$

la recherche des solutions de l'équation

$$(H'(\vec{k}_o) - E)\psi(\vec{r}) = 0 \qquad (I,9)$$

se ramène à la résolution d'une équation aux différences portant sur les a(q), assortie de r équations exprimant les conditions initiales imposées par l'existence de la surface. Plus précisément, on a :

$$\sum_{-r}^{+r} S_q(\vec{k}_o)a(p+q) - \mu a(p) = 0 \quad \text{si} \quad r \leq p \qquad (I,10)$$

et

$$\sum_{-p}^{r} S_q(\vec{k}_o)a(p+q) - (\mu+\nu_p)a(p) = 0 \quad \text{si } 0 \leq p < r \qquad (I,11)$$

en introduisant l'énergie réduite μ :

$$\mu = \frac{E - E_o - n\alpha}{\beta} \qquad (I,12a)$$

et en posant

$$\nu_p = (n-n_p)\frac{\alpha}{\beta} \qquad (I,12b)$$

Dans l'hypothèse où l'on étudierait un cristal d'épaisseur finie constitué de N plans denses parallèles à la surface, l'équation aux différences ne serait valable que pour $r \leq p \leq N-1-r$ et il faudrait rajouter r nouvelles équations de conditions aux limites :

$$\sum_{-r}^{N-1-p} S_q(\vec{k}_o)a(p+q) - (\mu+\nu_p)a(p) = 0 \quad N-1-r < p \leq N-1 \qquad (I,13)$$

en posant : $\nu_{N-1-p} = \nu_p \qquad (I,14)$

C) Les solutions de l'équation aux différences

Les solutions de (I,9) forment un espace vectoriel Σ de dimension 2r dont on obtient une base de la manière suivante : on introduit l'équation caractéristique :

$$F(Z,\mu) = F(Z) = \sum_{o}^{2r} S_{p-r} Z^p - \mu Z^r = 0 \qquad (I,15)$$

Si F(Z) a toutes ses racines Z_i distinctes, une base de Σ sera formée des solutions particulières $a_i(q)$:

$$a_i(p) = Z_i^p \qquad 1 \leq i \leq 2r$$

si les racines Z_i sont multiples d'ordre m_i, la base de Σ sera constituée par les $a_{ij}(p)$

$$a_{ij}(p) = 0 \qquad \text{si } p < j$$

$$a_{ij}(p) = D^j Z_i^p \text{ si } j \leq p \qquad 0 \leq j \leq m_{i-1}$$

où D^j désigne une dérivation d'ordre j pour $j \geq 1$ et $D^o Z^p = Z^p$.

Les solutions de (I,10) correspondant au problème physique s'obtiendront en cherchant les coefficients λ_i des combinaisons linéaires des a_i qui satisfont aux conditions aux limites. Dans le cas d'un cristal d'épaisseur finie, les équations (I,11) et I,14) fournissent pour les λ_i un système linéaire de 2r équations dont il faudra annuler le déterminant pour exprimer qu'il a des solutions non banales. Pour un cristal semi-infini il faudra annuler dans les équations (I,11) les coefficients des racines Z_i de F(Z) = 0 telles que $|Z_i| > 1$ de manière à assurer une charge moyenne finie dans le cristal.

Terminons cette section par deux remarques :

1°) en utilisant le fait que $F(Z_i) = 0$ on peut éliminer la dépendance explicite en μ des équations traduisant les conditions aux limites ; par exemple le système (I,11) deviendra, dans le cas où toutes les racines Z_i sont distinctes :

$$\sum_{i=1}^{2r} \lambda_i Z_i^{p-r} \left[\sum_{-r}^{-p-1} S_q(\vec{k}_o) Z_i^{q+r} + \nu_p Z_i^r \right] = 0 \quad 0 \leq p \leq r-1 \quad (I,16)$$

2°) L'équation $F(Z) = 0$ est invariante dans la transformation $Z \to (Z^*)^{-1}$; nous en déduisons qu'elle possède un nombre pair de racines de module 1, les autres se groupant en couples conservés dans l'inversion ayant le cercle unité pour cercle d'inversion.

3°) Nous pouvons interpréter les racines de $F(Z) = 0$ en introduisant un vecteur $\vec{k}_1$ perpendiculaire à la surface tel que :

$$Z = e^{i\vec{k}_1 . \vec{e}}$$

Ces racines correspondent alors aux intersections de la surface d'énergie constante

$$E(\vec{k}) = E$$

avec la droite $\vec{k} = \vec{k}_o + \vec{k}_1$ ($\vec{k}_o$ fixé)

Les racines de module 1 correspondent aux intersections réelles.

4°) Les quantités physiques que nous nous proposons de calculer s'expriment par des sommes sur les états où des différences de telles sommes, les deux termes de la différence ayant la même dépendance en $\vec{k}_o$. En effectuant l'intégration sur $\vec{k}_o$ nous pourrons négliger des valeur de $\vec{k}_o$ formant un ensemble discret ou réparti sur des courbes. Il en résulte que nous pourrons toujours supposer $S_r(\vec{k}_o) \neq 0$ et les racines de $F(Z) = 0$ distinctes. Nous ferons ces hypothèses systématiquement dans la suite, sauf mention expresse du contraire.

D) <u>La diffusion des ondes électroniques par la surface</u>

Nous pouvons maintenant décomposer une solution $\psi(\vec{r})$ de (I,9) en :

$$\psi(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{2r} \lambda_i \psi_i(\vec{r})$$

avec $$\psi_i(\vec{r}) = \sum_{q=0}^{\infty} Z_i^q \, \psi(\vec{k}_o, q; \vec{r})$$

et $$\lambda_i = 0 \quad \text{si} \quad |Z_i| > 1$$

Si $|Z_i| = 1$, $\psi_i(\vec{r})$ représente la partie intérieure au cristal d'une onde de Bloch en liaisons fortes.

Si $|Z_i| < 1$, $\psi_i(\vec{r})$ représente une onde qui s'amortit exponentiellement lorsque l'on s'éloigne de la surface.

Supposons que pour une valeur E de l'énergie, l'équation $F(Z) = 0$ ait 2s racines de module 1 ; gardons dans les premiers membres des équations (I,16) les λ_i correspondant à s de ces racines et aux r-s racines de modules inférieurs strictement à 1. Sauf pour des valeurs exceptionnelles de $\vec{k}_o$ que nous négligeons (Cf. I,C,4), ces λ_i formeront un système d'inconnues principales. Nous aurons donc un espace vectoriel de solutions de dimension s ; une base de cet espace se forme en superposant s+1 "ondes de Bloch" et les r-s ondes amorties.

Pour s > 1, le problème de diffusion est donc plus compliqué que les problèmes habituels où pour une énergie donnée, nous n'avons qu'une solution superposant onde incidente, onde réfléchie, et onde diffusée. Les valeurs de l'énergie pour lesquelles le nombre d'états propageants est discontinu, correspondent aux extrémités des arcs de monotonie de la courbe de dispersion $F(e^{i\vec{k}_1 \cdot \vec{e}}, \mu) = 0$ donc aux points critiques de module 1 de la fonction algébrique $F(Z,\mu) = 0$. On déduit enfin des résultats précédents que le spectre continu du cristal coupé coïncide avec celui du cristal parfait

o o
o

II. LES ETATS LOCALISES

Dans la section A, nous envisageons la détermination des états localisés au voisinage de la surface d'un cristal semi-infini sans aucune hypothèse sur les valeurs relatives des intégrales de dérive et de résonance, et donnons des résultats explicites pour les plans simples. Dans la section B, nous montrons que si l'on néglige l'intégrale de dérive devant l'intégrale de résonance, on exclut la présence d'états localisés tant dans le cristal semi-infini que dans une lame d'épaisseur finie.

A) Le cas général pour le cristal semi-infini

1°) La détermination des états localisés

Nous obtiendrons les états localisés en exprimant que le système (I,16) possède des solutions ne faisant intervenir que r des racines de l'équation caractéristiques, et de plus que ces racines sont de modules strictement inférieurs à 1.

En désignant par $\sigma_1,\ldots,\sigma_r$ les fonctions symétriques élémentaires des racines $Z_1,\ldots,Z_r$ intervenant dans la solution, la première partie de la condition précédente nous fournira μ sous la forme d'une fonction rationnelle des σ et de leurs conjuguées, elles-mêmes assujetties à vérifier 2r équations. Il faudra encore s'assurer que les valeurs obtenues pour les σ et les σ^* sont à l'intérieur du volume correspondant aux conditions $|Z_i| < 1$ $i = 1,\ldots,r$.

En éliminant les σ et les σ^* on trouvera μ comme solution d'une équation algébrique dont les coefficients dépendront bien entendu de $\vec{k}_c$. Plus précisément, si dass (I,16) nous posons $\lambda_{r+i}=0$ $i = 1,\ldots,r$ nous obtenons un système de r équations homogènes à r inconnues qui n'aura de solutions non banales que si son déterminant Δ est nul. Définissons les polynomes $P_j(Z)$ par

$$P_j(Z) = Z^{j-1}\left[\sum_{q=0}^{r-j} S_{q-r}Z^q + \nu_{j-1}\,Z^r\right] \qquad 1 \leq j \leq r \qquad (I,17)$$

on a $$\Delta = (Z_1 Z_2 \ldots Z_r)^{-r} \text{ dét } (P_j(Z_i)) \qquad (I,18)$$

Le déterminant figurant au second membre est manifestement divisible par le déterminant de Vandermonde des $Z_1,\ldots,Z_r$ et le quotient sera une fonction symétrique entière de $Z_1,\ldots,Z_r$ qui s'exprimera donc comme un polynôme Φ des σ. La première partie de la condition cherchée se traduira donc par :

$$\Phi(\sigma_1,\ldots,\sigma_r) = 0$$

La considération des degrés respectifs de $(Z_1 \ldots Z_r)^r \Delta$ et du déterminant de Vandermonde entraîne que Φ est de poids r^2 ; on peut en fait montrer que son degré est r.

Il nous faut maintenant relier les σ aux coefficients de l'équation caractéristique. Si celle-ci n'admet pas de racines de module 1, l'inversion qui conserve globalement les images des racines permet d'écrire

$$\sigma'_i = \frac{\sigma^*_{r-i}}{\sigma^*_r}$$

en désignant par σ' les fonctions symétriques des racines Z_{r+i}, $1 \leq i \leq r$. En décomposant les fonctions symétriques Σ de l'ensemble des racines de F suivant les σ et les σ' on obtient facilement :

$$\Sigma_p = \frac{1}{\sigma^*_r} \sum_{\ell=0}^{p} \sigma_\ell \sigma^*_{r-p+\ell} = (-1)^p \frac{S_{r-p}(\vec{k}_o)}{S_r(\vec{k}_o)} \quad 1 \leq p \leq r-1 \qquad (I,19a)$$

$$\Sigma_{2r-p} = \frac{1}{\sigma^*_r} \sum_{\ell=0} \sigma^*_\ell \sigma_{r-p+\ell} = (-1)^p \frac{S_{p-r}(\vec{k}_o)}{S_r(\vec{k}_o)} \quad 1 \leq p \leq r-1 \qquad (I,19b)$$

et $$\Sigma_r = \frac{1}{\sigma^*_r} \sum_{\ell=0}^{r} |\sigma_\ell|^2 = (-1)^r \frac{S_o(\vec{k}_o)-\mu}{S_r(\vec{k}_o)} \qquad (I,19c$$

$$\Sigma_{2r} = \frac{\sigma_r}{\sigma^*_r} = \frac{S_{-r}(\vec{k}_o)}{S_r(\vec{k}_o)} \qquad (I,19d)$$

(I,19d) montre immédiatement que (I,19a) et (I,19b) sont conjuguées. L'élimination des σ et des σ^* entre les 2r équations (I,19) et $\Phi = 0$ fournit μ comme solution d'une équation algébrique dont les coefficients sont des fonctions rationnelles des S_p et dont le degré en μ est d'après le théorème de Bezout $r.2^{2r-2}$ (15). Nous ne saurons en général pas donner explicitement le résultat $Q(\mu,\vec{k}_o)$ de l'élimination, pour une valeur arbitraire de r. De plus la détermination des nappes, ou portions de nappe, de la surface $Q(\mu,\vec{k}_o) = 0$ qui conviennent à notre problème conduit à des calculs très lourds dès que $r > 1$. Par contre dans le cas des plans simples ($r = 1$) les calculs se mènent aisément à leur terme. Avant de préciser les résultats relatifs à ces plans, donnons une idée des difficultés à résoudre pour $r > 1$ en traitant rapidement les plans de symétrie avec $r = 2$.

On sait (§ I,A) que l'on peut pour ces plans se ramener à envisager des S réels ; l'équation (I,19d) est automatiquement vérifiée, et le système (I,19b) devient conséquence du système (I,19a). Le degré en μ du résultat de l'élimination s'abaisse et devient $r.2^{r-1}$, soit 4. L'équation (I,19c) devient :

$$\sigma_1^2 + \sigma_2^2 - \frac{S_o-\mu}{S_2}\sigma_2 = 0 \qquad \text{(I,20c)}$$

et représente, en fonction de μ, le faisceau linéaire des cercles du plan $(O\sigma_1, O\sigma_2)$ tangents en O à $O\sigma_1$. Les 4 valeurs de μ, racines du résultat, sont associées aux cercles du faisceau qui passent par les 4 points d'intersection de la conique

$$S_{-2}\nu_1\sigma_1^2 + S_{-1}\nu_1\sigma_1\sigma_2 + \nu_o\nu_1\sigma_2^2 - S_{-2}(\nu_1+3\nu_o)\sigma_2 + S_{-2}^2 = 0$$

et de l'hyperbole

$$\sigma_1\sigma_2 + \sigma_1 + \frac{S_1}{S_2}\sigma_2 = 0 \qquad \text{(I,20a)}$$

qui correspondent respectivement à l'équation $\Phi = 0$, et au système (I,19a). Les valeurs trouvées pour μ ne seront des énergies d'états localisés que si les points d'intersections précédents sont situés dans le domaine hachuré de la figure 4 défini par :

$$\sigma_1^2 - 4\sigma_2 \geq 0 \; ; \quad 1 - \sigma_1 + \sigma_2 > 0 \quad ; \quad 1 + \sigma_1 + \sigma_2 > 0$$

dans lequel l'équation $Z^2 - \sigma_1 Z + \sigma_2 = 0$ a deux racines réelles inférieures à 1 en module.

2°) Les plans simples

Ici $r = 1$, $Z_1 = \sigma_1$

$$\Phi = S_{-1} + \nu_o \sigma_1$$

et les équations (I,17) se réduisent à

$$1 + |\sigma_1|^2 = - \frac{S_o - \mu}{S_1} \sigma_1$$

On en tire immédiatement la bande d'états localisés :

$$\mu = S_o - \nu_o - \frac{S_1 S_{-1}}{\nu_o} \qquad \text{(I,21,a)}$$

$$\left| \frac{S_{-1}}{\nu_o} \right| < 1 \qquad \text{(I,21,b)}$$

Illustrons ces formules par quelques exemples empruntés au réseau cubique simple.
Nous poserons $x = \frac{\alpha}{\gamma}$; physiquement $0 < x < 1$ et pour les métaux $x << 1$. Nous désignerons par $\vec{e}_1$, $\vec{e}_2$ et $\vec{e}_3$ les vecteurs de base du réseau.

1°) le plan (1,0,0)

$$\vec{e} = \vec{e}_1 \qquad \nu_o = x$$

$$S_o = 2\{\cos 2\pi k_2 + \cos 2\pi k_3\} \quad S_1 = S_{-1} = 1$$

La condition (I,21,b) devient $|x| > 1$; il n'y a donc en général pas d'états de surface.

2°) le plan (1,1,0)

$$\vec{e} = \vec{e}_1 \qquad \nu_o = 2x$$

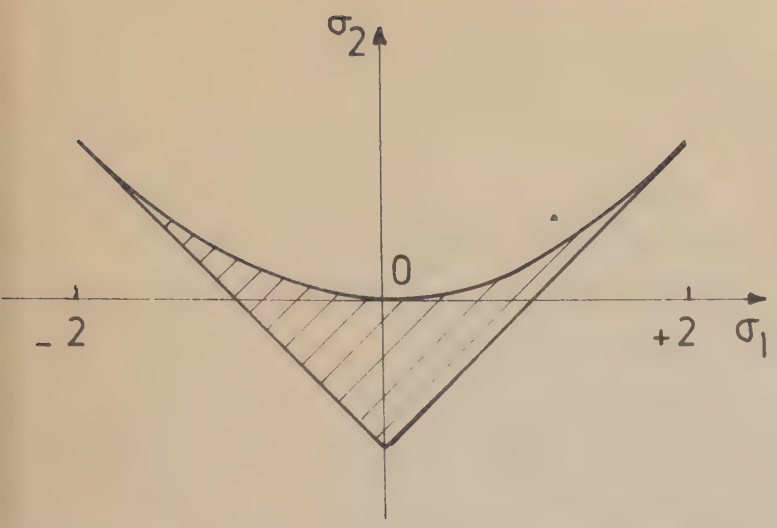


Fig.4 - Les valeurs de σ_1 et σ_2 correspondant à des états localisés sont intérieures à la zone hachurée.

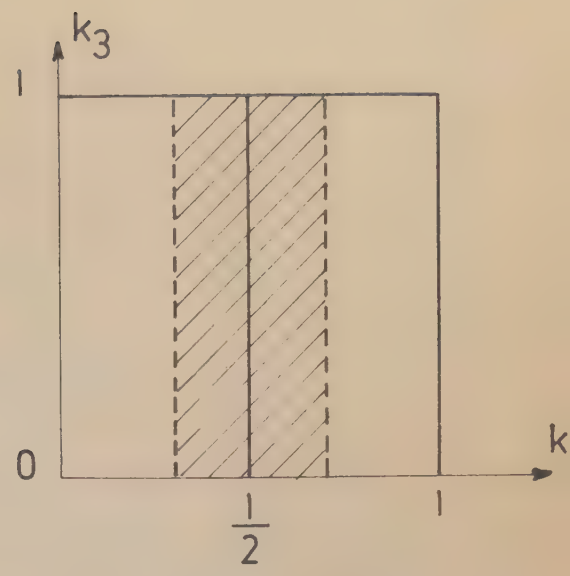


Fig.5a - Les vecteurs $\vec{k}$ pour lesquels il peut exister des états localisés ont leurs extrémités dans la zone hachurée de largeur $\frac{2}{\pi}$ Arc sin x .

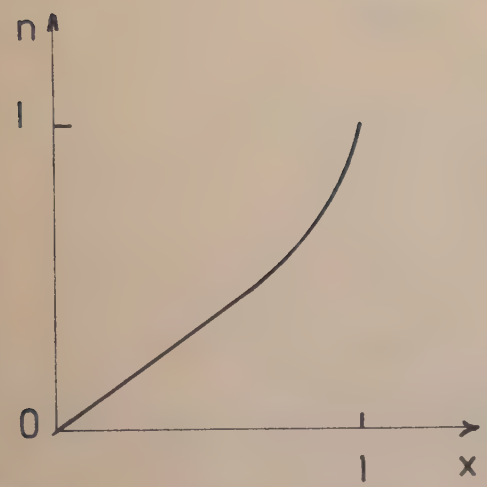


Fig.5b - n est le nombre (par atome de la surface) d'états disponibles dans la bande d'états localisés.

$x = \alpha / \beta$

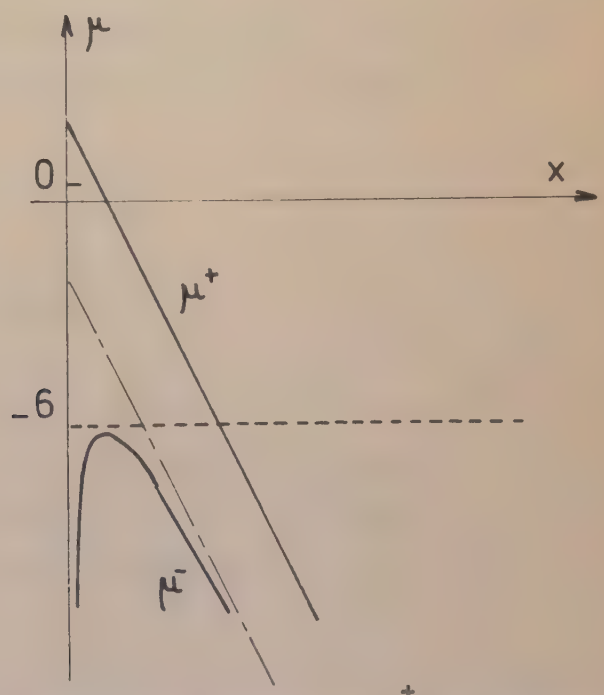


Fig.5c - Extrémités supérieure μ^+ et inférieure de la bande d'états localisés en fonction de x. En pointillé la limite inférieure de la bande de états de Bloch.

$$S_o = 2 \cos 2\pi k_3 \qquad S_1 = 1 + e^{-2\pi i k_2}$$

$$S_{-1} = 1 + e^{-2\pi i k_2}$$

La bande surface est donnée par :

$$\begin{cases} \mu = 2 \cos 2\pi k_3 - 2x - \frac{2}{x} \cos^2 \pi k_2 \\ |\cos \pi k_2| < x \end{cases}$$

Il n'y a d'états localisés que pour des vecteurs $\vec{k}_o$ ayant leurs extrémités dans la bande hachurée de la figure 5a qui a pour largeur $\frac{2}{\pi}$Arc sin x ; le taux de remplissage de la bande de surface est donné sur la figure 5b ; enfin, on a évidemment

$$\mu_- = -2 - 2x - \frac{2}{x} < \mu < 2 - 2x = \mu_+$$

d'où la largeur et la position de la bande de surface en fonction de x ; les résultats sont consignés sur la figure 5c où l'on a représenté en tirets la bande de volume.

3°) le plan (1,1,1)

$$\vec{e} = \vec{e}_1 \qquad \nu_o = 3x \qquad S_o = 0$$

$$S_1 = 1 + e^{2\pi i k_2} + e^{2\pi i k_3} \qquad S_{-1} = 1 + e^{-2\pi i k_2} + e^{-2\pi k_3}$$

(I,21,b) montre que pour les valeurs physiques de x, tous les points de la zône de Brillouin à 2 dimensions ne correspondent pas à des états localisés.

B) Dérive négligeable

1°) Le cristal semi-infini

Supposer l'intégrale de dérive négligeable devant l'intégrale de résonance revient à prendre les paramètres ν_j nuls. Le

déterminant figurant au second membre de (I,18) se présente alors comme le déterminant du produit de deux matrices carrées et l'on a immédiatement :

$$\Delta = (Z_1 Z_2 \ldots Z_r)^{-r} \{S_{-r}(\vec{k}_o)\}^r V(Z_1, \ldots, Z_r)$$

en désignant par $V(Z_1, \ldots, Z_r)$ le déterminant de Vandermonde des Z_i, qui n'est pas nul puisque les Z_i sont supposés distincts.

Il n'y a donc pas dans ce cas d'états de surface.

Ce résultat s'étend facilement au cas où l'équation caractéristique a des racines multiples ; ceci ne se produisant que pour des ensembles de valeurs de $\vec{k}_o$ de mesure superficielle nulle, donc ne contribuant pas à la densité d'états, nous n'en explicitons pas la démonstration.

2°) Le cristal d'épaisseur finie

Toutes les racines de l'équation caractéristique participent alors à la construction des fonctions d'onde et il faut adjoindre aux équations (I,16) celles que l'on déduit de (I,13) soit, en tenant compte de la nullité des v :

$$\sum_{i=1}^{2r} \lambda_i \left(\sum_{q=0}^{2r+1-j} S_{q+j} Z_i^{N+q} \right) = 0 \qquad j = 1, \ldots, r$$

nous avons à nouveau un système linéaire homogène, cette fois de 2r équations à 2r inconnues. Son déterminant Δ' s'écrit comme déterminant du produit de deux matrices carrées

$$\Delta' = (Z_1 Z_2 \ldots Z_{2r})^{-r} \{S_{-r}(\vec{k}_o) S_r(\vec{k}_o)\}^r \Delta''$$

où Δ'' est un déterminant dont la colonne d'indice i est

$$1, Z_i, Z_i^2, \ldots, Z_i^{r-1}, Z_i^{N+r}, Z_i^{N+r+1}, \ldots, Z_i^{N+2r-1}$$

On peut démontrer que si aucune des racines Z_i n'est de module 1, le déterminant Δ'' est différent de 0 (la démonstration purement technique est rejetée dans l'appendice A.II). Nous voyons donc que pour une lame d'épaisseur finie, comme pour le cristal semi-infini, négliger la dérive entraîne la disparition d'états localisés éventuels.

o o o

III. LES PLANS SIMPLES

Si la surface est un plan d'ordre 1, on obtient aisément la description géométrique des fonctions propres du cristal coupé, ainsi que la quantification, au moyen d'un déphasage ; ce dernier est introduit dans la section A ; la section B traite de la quantification et l'on trouvera dans la section C l'application des résultats obtenus à des calculs de traces.

Dans le cas d'un plan simple on peut se ramener à une équation caractéristique à coefficients réels : posons en effet :

$$S_{-1} = S\, e^{-i\sigma}\ ,\ S_1 = S\, e^{i\sigma},\quad S > 0\ ;\quad Z = e^{-i\sigma}Z \qquad (I,22)$$

l'équation caractéristique se transforme en :

$$S + (S_o - \mu)Z + SZ^2 = 0$$

équation qui a pour racines

$$Z_1 = e^{i\theta} \qquad Z_2 = e^{-i\theta} \qquad (I,23)$$

θ étant défini par

$$\cos\theta = \frac{\mu - S_o}{2S} \qquad (I,24)$$

Les conditions aux limites se traduisent par :

$$\lambda_1\left(\frac{S}{Z_1} + \nu_o\right) + \lambda_2\left(\frac{S}{Z_2} + \nu_o\right) = 0 \qquad (I,25)$$

pour le cristal semi-infini ; pour une lame de N plans il faut adjoindre la relation

$$\lambda_1 Z_1^{N-1}(SZ_1 + \nu_o) + \lambda_2 Z_2^{N-1}(SZ_2 + \nu_o) = 0 \qquad (I,26)$$

A) Le déphasage du cristal semi-infini

Nous cherchons la solution de (I,25) sous la forme

$$\lambda_1 = \lambda\, e^{i\phi} \qquad \lambda_2 = \lambda\, e^{-i\phi} \qquad \lambda > 0$$

on obtient

$$e^{2i\phi} = \frac{S\, e^{i\theta} + \nu_o}{S\, e^{-i\theta} + \nu_o}$$

d'où nous tirons

$$\operatorname{tg}\,\phi = \frac{\sin\,\theta}{\cos\,\theta + d}$$

en posant $\quad d = \dfrac{\nu_o}{S}$

Notons qu'en présence d'états localisés, $d > 1$ et le déphasage ϕ ne prend jamais la valeur $\frac{\pi}{2}$ (mod π).

Les valeurs suivantes des dérivées de ϕ par rapport à θ

$$\phi'(\theta) = \frac{1+d\cos\theta}{1+2d\cos\theta+d^2}\ ,\quad \phi''(\theta) = \frac{d(1-d^2)\sin\theta}{(1+2d\cos\theta+d^2)^2}$$

permettent de dresser pour le déphasage ϕ fonction de θ et de d le diagramme de la figure 6.

B) Le cristal fini et la quantification

L'élimination de λ_1 et λ_2 entre (I,25) et (I,26) donne :

$$\left(\frac{Z_1}{Z_2}\right)^{N-1} = \left(\frac{SZ_2 + \nu_o}{SZ_1 + \nu_o}\right)^2 \qquad \text{(I,27)}$$

Notre but final étant d'étudier la limite des grands cristaux, nous ne reprenons pas la détermination des états localisés ; celle-ci est traitée dans l'appendice A.III ; rappelons-en les résultats :

Pour $\frac{N+1}{N-1} < |d|$ il y a deux états localisés dont les énergies encadrent celle de l'état du cristal semi-infini avec lequel ils

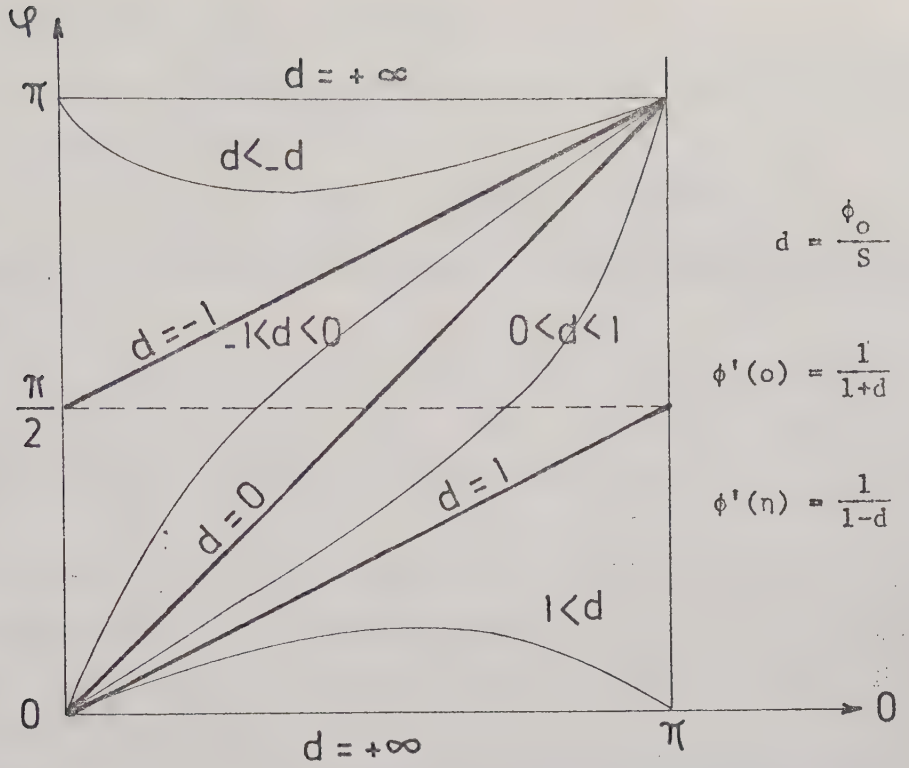


Fig.6 - Déphasages des plans simples.

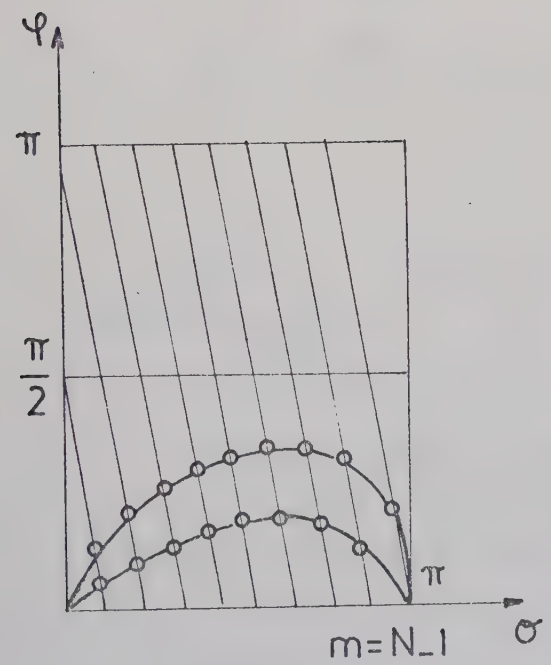


Fig.7a

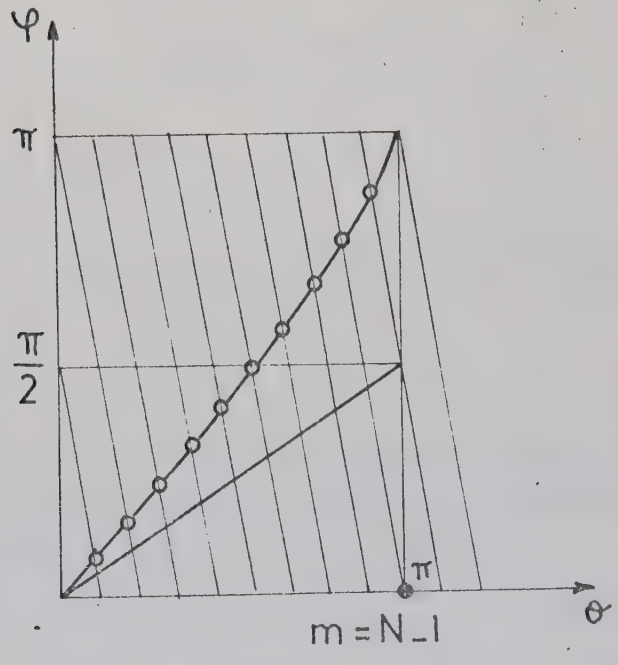


Fig.7b

Fig.7 - Plans simples : quantification

a)1<d b)o<d<1

viennent se confondre pour N infini.

Pour $1 < |d| < \frac{N+1}{N-1}$, un des états précédents fait retour à la bande des états propageants.

Pour $|d| < 1$ il n'y a plus d'états localisés.

L'équation (I,27) nous fournit la quantification du système : elle s'écrit

$$e^{2i(N-1)\theta} = e^{-4i\phi(\theta)}$$

soit $$-\frac{N-1}{2}(\theta - \frac{m\,\pi}{N-1}) = \phi(\theta) \quad (\mathrm{mod})\pi \quad m = 0,1,... \qquad (I,28)$$

La discussion de cette équation se fait à l'aide des figures 7a et 7b. Lorsque $|d| \neq 1$, les solutions $\theta = 0$ et $\theta = \pi$ ne correspondent pas à des états physiques, les fonctions d'ondes correspondantes étant identiquement nulles.

Lorsque $|d| < 1$, les valeurs acceptables pour m sont

$$m = 1,2,...,N$$

il y a donc N états propageants.

Lorsque $\frac{N+1}{N-1} < |d|$, nous avons deux états localisés et N-2 états propageants correspondant à

$$m = 1,2,...,N-2$$

Enfin si $1 < |d| < \frac{N+1}{N-1}$ il y a un état localisé et N-1 états propageants pour

$$m = 1,2,...,N-1$$

Pour les grandes valeurs de N, l'aire de l'ensemble des k_o tels que $1 < |d| < \frac{N+1}{N-1}$ deviendra négligeable et nous n'en tiendrons pas compte dans les calculs de variation de densité d'états.

C) Les calculs de traces

Le calcul de la somme des valeurs d'une fonction sur les états du cristal coupé intérieurs à une surface d'énergie constante

offre le même type de difficultés que le calcul analogue relatif au cristal parfait ; par contre les calculs de traces sont plus simples, et l'on peut donner une forme assez remarquable à la différence des traces d'une même fonction, calculées sur le cristal coupé et le cristal parfait.

A toute fonction h(μ) de l'énergie réduite nous faisons correspondre par les formules (I,21) et (I,24) les fonctions $h_o(\vec{k}_o)$ et $h_1(\vec{k}_o,\theta)$ associées aux états localisés et aux états propageants. La trace de h (par unité de surface du cristal) sera donnée par :

$$\mathrm{Tr}\ h = \frac{1}{4\pi^2}\iint_{D_o} h_o(\vec{k}_o)\,d_2\vec{k}_o + \frac{1}{4\pi^2}\iint d_2\vec{k}_o \sum_m h_1(\vec{k}_o,\theta_m) \qquad (I,29)$$

la première intégrale étant calculée sur le domaine du plan $\vec{k}_o$ associé aux états de surface, la seconde étant étendue à tout le domaine fondamental de $\vec{k}_o$ et aux valeurs de m définies précédemment.

Nous pouvons écrire d'après (I,28)

$$\theta_m = \frac{m\pi}{N-1} - \frac{2}{N-1}\,\phi\left(\frac{m\pi}{N-1}\right) + O\left(\frac{1}{N^2}\right) \qquad (I,30)$$

d'où

$$\sum_{m=1}^{n} h_1(\vec{k}_o,\theta_m) = \sum_{m=1}^{n} h_1\left(\vec{k}_o,\frac{m\,\Pi}{N-1}\right) - \frac{2}{N-1}\sum_{m=1}^{n}\phi\left(\frac{m\pi}{N-1}\right)\frac{\partial}{\partial\theta}h_1\left(\vec{k}_o,\frac{m\pi}{N-1}\right) + O\left(\frac{1}{N}\right)$$

avec n = N-2 en présente d'états localisés, et n = N dans le cas contraire. La formule d'Euler-Mac Laurin donne :

$$\sum_{m=1}^{n} h_1(\vec{k}_o,\theta_m) = \frac{N-1}{\pi}\int_o^{\frac{n\pi}{N-1}} h_1(\vec{k}_o,\theta)\,d\theta - \frac{1}{2}\left[h(\vec{k}_o,0)+h(\vec{k}_o,\pi)\right]$$

$$- \frac{2}{\pi}\int_o^{\frac{n\pi}{N-1}} \phi(\theta)\,\frac{\partial h_1(\vec{k}_o,\theta)}{\partial\theta}\,d\theta + O\left(\frac{1}{N}\right)$$

Opérant une intégration par partie sur le dernier terme, on a en ordonnant suivant les divers ordres en N, qu'il y ait ou non d'états liés :

$$\sum_{m=1}^{n} h_1(\vec{k}_o,\theta_m) = \frac{N}{\pi}\int_o^{\pi} h_1(\vec{k}_o,\theta)\,d\theta - \frac{1}{2}\left[h(\vec{k}_o,0)+h(\vec{k}_o,\pi)\right]$$

$$+ \frac{1}{\pi}\int_o^{\pi}\left[2\phi'(\theta)-1\right]h_1(\vec{k}_o,\theta)\,d\theta + O\left(\frac{1}{N}\right)$$

La première intégrale n'est autre que la trace de h sur les états de Bloch ; on a donc pour la variation de trace :

$$\delta \mathrm{Tr}\ h = \frac{1}{4\pi^2} \iint_{D_o} h_o(\vec{k}_o) - \frac{1}{8\pi^2} \iint \left[h(\vec{k}_o,0) + h(\vec{k}_o,\pi) \right] d_2 k_o$$

$$+ \frac{1}{4\pi^3} \iint d_2\vec{k}_o \int_o^\pi \Phi(\vec{k}_o,\theta) h_1(\vec{k}_o,\theta) d\theta \qquad (I,31)$$

avec

$$\Phi(\vec{k}_o,\theta) = 2\frac{\partial}{\partial\theta}\phi(\vec{k}_o,\theta) - 1 = 1 - \frac{2\nu_o\{\nu_o + S(\vec{k}_o)\cos\theta\}}{S^2(\vec{k}_o) + 2\nu_o S(\vec{k}_o)\cos\theta + \nu_o^2} \qquad (I,32)$$

Si nous appliquons la formule précédente, par exemple à la transformée de Fourier de la variation de densité d'états d'un réseau cubique simple coupé suivant le plan (1,0,0) pour lequel, nous l'avons vu, il n'y a pas d'états localisés :

$$S = 1 \quad S_o = 2\{\cos k_2 + \cos k_3\} \quad \mu = S_o + 2\cos\theta$$

$$h_1(\vec{k}_o,\mu) = \exp - it\{S_o + 2\cos\theta\}$$

il vient, les calculs précédents étant relatifs à deux surfaces :

$$2\delta\hat{n}(t) = \delta \mathrm{Tr} h = -\cos 2t\, J_o^2(2t) + J_o^3(2t) - \frac{J_o^2(2t)}{\pi} \int_o^\pi \frac{2\nu_o(\nu_o + \cos\theta)}{1 + 2\nu_o\cos\theta + \nu_o^2} d\theta$$

(I,33)

Enfin remarquons qu'en l'absence de dérive, $\frac{\partial\phi}{\partial\theta} = 1$ et nous aurons :

$$\delta \mathrm{Tr} h = -\frac{1}{8\pi^2} \iint \{h(\vec{k}_o,0) + h(\vec{k}_o,\pi)\} d_2\vec{k}_o + \frac{1}{4\pi^3} \iint d_2\vec{k}_o \int_o^\pi d\theta\ h_1(\vec{k}_o,\theta) d\theta$$

(I,34)

le dernier terme n'étant autre que la trace de h_1 sur les états de Bloch.

o o
o

IV. SURFACES D'ORDRE QUELCONQUE

Le succès de la méthode de déphasage développée au paragraphe précédent est lié tant au fait que pour un plan simple l'opérateur $H'(\vec{\ell})$ est simple, qu'à la forme remarquable revêtue par la matrice de Jacobi qui le représente dans la base $(\vec{e}_n)$ (Cf. I,A). Si l'on veut poursuivre dans le même esprit pour une surface quelconque, il faut d'abord décomposer $H'(\vec{\ell})$ en somme d'opérateurs simples puis traiter les matrices de Jacobi associées à ces opérateurs. Malheureusement, si une telle décomposition s'obtient facilement (Cf. Appendice A.IV), il est impossible d'expliciter les coefficients des matrices de Jacobi, donc d'atteindre par cette méthode la densité d'état de $H'(\vec{\ell})$. Nous obtenons seulement que $H'(\vec{\ell})$ est d'ordre r, c'est-à-dire que la multiplicité de ses valeurs spectrales est au plus égale à r : c'est la justification formelle d'un résultat virtuellement contenu dans l'étude des § I et II.

Ici nous nous limiterons au calcul de la variation de densité d'états par une méthode de déphasage généralisé (17), ou l'appendice A.V pour une autre démonstration). Envisageons d'abord le cas où le solide est constitué de n plans réticulaires parallèles à la surface. $H'(\vec{\ell})$ est alors représente dans la base $(\vec{e}_n)$ par une matrice $\{H'_n(\vec{\ell})\}$ d'ordre n. La matrice $\{H_n(\vec{\ell})\}$ associée à l'hamiltonien du solide parfait s'obtiendra en imposant aux fonctions d'onde des conditions cycliques. Ce sera une matrice circulante d'ordre n dont la ligne d'indice r+1 est :

$$\begin{aligned} \{H_n(\vec{\ell})\}_{r+1,j} &= S_{j-r} \quad \text{si} \quad 0 \leq j \leq 2r \\ \{H_n(\vec{\ell})\}_{r+1,j} &= 0 \qquad \text{si} \quad 2r \leq j \leq n-1 \end{aligned} \tag{I,35}$$

On vérifie immédiatement que l'opérateur $H''_n(\vec{\ell}) = H'_n(\vec{\ell}) - H_n(\vec{\ell})$ n'a d'éléments de matrice non nuls qu'entre vecteurs du sous-espace F engendré par les $\vec{e}_i$ tels que $0 \leq i \leq r-1$ ou $n-r \leq i \leq n-1$.

Par exemple, pour r = 2, on a, avec les notations du & I,B :

$$\{H''_n(\vec{\ell})\} = -\left|\begin{array}{cc:c:cc} \nu_o & 0 & & S_{-2} & S_{-1} \\ & & 0 & & \\ 0 & \nu_1 & & 0 & S_{-2} \\ \hdashline & & & & \\ 0 & & 0 & 0 & \\ \hdashline S_2 & 0 & & \nu_1 & 0 \\ & & 0 & & \\ S_1 & S_2 & & 0 & \nu_o \end{array}\right|$$

$H''_n(\vec{\ell})$ est de rang fini 2r indépendant de n, ce qui assure le succès d'une méthode de déphasage généralisé.

En désignant par N'(μ) et N(μ) le nombre d'états d'énergie réduite inférieure à μ dans le solide coupé et dans le solide parfait(*), nous aurons :

$$N'(\mu) - N(\mu) = -\frac{1}{\pi} \text{ Arg dét}(I - g^+(\mu)H''(\vec{\ell})) \quad (I,37)$$

avec :

$$H''(\vec{\ell}) = \lim_{n\to\infty} H''_n(\vec{\ell})$$

$$g^+(E) = \lim_{\varepsilon\to 0} g(E + i\varepsilon)$$

$$g(t) = \lim_{n\to\infty} g_n(t)$$

et, pour t extérieur au spectre de $H_n(\vec{\ell})$

$$g_n(t) = (t - H_n(\vec{\ell}))^{-1}$$

Les colonnes de $\{I - g_n(t)H''_n(\vec{\ell})\}$ d'indice i tels que $r \leq i \leq n-r-1$ ont tous leurs éléments nuls, sauf les éléments diagonaux qui sont égaux à 1. Si P_F désigne le projecteur orthogonal sur le sous-espace F, on a donc :

(*) N'(μ) et N(μ) sont bien entendu infinis étant grosso modo proportionnels au nombre d'atomes d'une file ; mais leur différence a un sens, définissant bien une variation de densité d'états par atome de la surface.

$$\text{dét}(I - g_n^+(\mu)H_n''(\vec{\ell})) = \text{dét}\{P_F(I - g_n^+(\mu)H_n''(\vec{\ell}))P_F\}$$

Nous pourrons donc considérer le problème comme résolu dès que nous aurons déterminé $P_F g^+(\mu) P_F$; pour celà nous introduisons dans F une base $\vec{e}'_\alpha$, $0 \leq \alpha \leq 2r-1$ déduite de sa base naturelle par une permutation suivie d'une renumérotation : à tout entier i nous associons un entier α par

$$\alpha(i) = r + (i)$$

où (i) est le reste de i modulo n, et nous posons

$$\vec{e}'_{\alpha(i)} = \vec{e}_i \qquad 0 \leq i \leq r-1 \text{ ou } n-r \leq i \leq n-1$$

Pour un opérateur quelconque M, nous noterons {M} la matrice de $P_F M P_F$ rapportée aux $\vec{e}'_\alpha$; par exemple, pour r = 2,

$$\{H_n''(\vec{\ell})\} = - \begin{vmatrix} \nu_1 & 0 & S_2 & 0 \\ 0 & \nu_o & S_1 & S_2 \\ S_{-2} & S_{-1} & \nu_o & 0 \\ 0 & S_{-2} & 0 & \nu_1 \end{vmatrix}$$

Remarquons que $\{H_n''(\vec{\ell})\}$ ne dépend plus de n et est donc égal à sa limite pour n infini.

Calcul de {g(t)}

Nous allons utiliser une représentation dans laquelle $H_n(\vec{\ell})$ est diagonal. Rappelons que l'algèbre des matrices circulantes d'ordre n est engendré par la matrice J dont tous les éléments sont nuls sauf

$$J_{n-1,o} = 1 \quad \text{et} \quad J_{i,i+1} = 1 \qquad 0 \leq i \leq n-2$$

et que J est un élément d'ordre n :

$$J^n = 1$$

Si G(Z) est le polynôme en Z :

$$G(Z) = - F(Z,\mu) + \mu Z^r$$

indépendant de μ, on a :

$$H_n(\vec{\ell}) = \frac{G(J)}{J^r}$$

J a pour valeurs propres les racines n-ièmes de l'unité

$$\omega_q = \exp \frac{2\pi i}{n} q \qquad 0 \leq q \leq n-1$$

associées aux vecteurs propres (normés) :

$$\vec{V}_q = \frac{1}{\sqrt{n}} \sum_{p=0}^{n-1} (\omega_q)^p \vec{e}_p$$

Ces vecteurs sont donc aussi les vecteurs propres de $H_n(\vec{\ell})$ associés cette fois aux valeurs propres

$$\mu_q = \frac{G(\omega_q)}{(\omega_q)^r}$$

$g_n(t)$ est aussi diagonal dans la base des $\vec{V}_q$ et l'on a :

$$\{g_n(t)\}_{\alpha,\beta} = \frac{1}{n} \sum_{q=0}^{n-1} (\omega_{i(\alpha)})^q \frac{1}{t - \frac{G(\omega_q)}{(\omega_q)^r}} (\omega_q)^{-i(\beta)}$$

Compte tenu des relations :

$$(\omega_{i(\alpha)})^q = (\omega_q)^{i(\alpha)} \quad \text{et} \quad i(\alpha) - i(\beta) = \alpha - \beta \quad \text{modulo n}$$

il vient :

$$\{g_n(t)\}_{\alpha,\beta} = \frac{1}{n} \sum_{q=0}^{n-1} \frac{\omega_q^{r+\alpha-\beta}}{F(\omega_q,t)}$$

d'où, en notant que lorsque n est grand $\omega_{q+1} - \omega_q \sim \omega_q \frac{2\pi i}{n}$

$$\{g(t)\}_{\alpha,\beta} = \lim_{n\to\infty} \{g_n(t)\}_{\alpha,\beta} = \frac{1}{2\pi i} \int_C \frac{\omega^{r-1+\alpha-\beta}}{F(\omega,t)} d\omega \qquad (I,38)$$

C étant le cercle de rayon 1 centré à l'origine.

Si t n'est pas réel, l'équation $F(Z,t) = 0$ n'a aucune racine sur le cercle (C). En posant

$$h_{\alpha,\beta}(Z,t) = \frac{Z^{r-1+\alpha-\beta}}{F(Z,t)}$$

on a donc :

$$\{g(t)\}_{\alpha,\beta} = \sum_{Z} \text{rés.} h_{\alpha,\beta}(Z,t) \qquad (I,39)$$

la sommation étant étendue aux pôles de $h_{\alpha,\beta}(Z,t)$ intérieurs au cercle C.

Calcul de $\{g^+(\mu)\}$

1°) Si toutes les racines de $F(Z,\mu) = 0$ sont simples il en sera de même de celles de $F(Z,t) = 0$ pour t assez voisin de μ ; ces racines, ainsi que les résidus correspondant seront des fonctions de t continues pour $t = \mu$, on aura donc :

$$\{g^+(\mu)\}_{\alpha,\beta} = \sum_{Z} \text{rés. } h_{\alpha,\beta}(Z,\mu) \qquad (I,40)$$

la sommation étant étendue aux pôles de $h_{\alpha,\beta}(Z,\mu)$ intérieurs à C et à ceux sur la circonférence provenant de pôles intérieurs pour $t = \mu + i\varepsilon \quad \varepsilon > 0$. Ces derniers sont caractérisés

$$\frac{\pi}{2} < \text{Arg.} \frac{Z(t) - Z(\mu)}{Z(\mu)} < \frac{3\pi}{2}$$

en posant $Z(\mu) = e^{ik_o a}$, avec $a = \vec{n}.\vec{e}$ (Cf. I,C), on a :

$$\frac{Z(t) - Z(\mu)}{Z(\mu)} \sim \frac{t - \mu}{Z(\mu)\,\frac{dt}{dZ(\mu)}} = \frac{\varepsilon}{a\,\frac{d\mu}{dk_o}}$$

les pôles à considérer sont ceux qui correspondent aux points, de la courbe de dispersion, d'énergie réduite μ et situés sur les arcs décroissants de cette courbe.

Explicitement, si $r-1+\alpha-\beta \geq 0$

$$\{g^+(\mu)\}_{\alpha,\beta} = \sum_{Z} \frac{Z^{r-1+\alpha-\beta}}{\frac{\partial F}{\partial Z}(Z,\mu)} \qquad (I,41)$$

et si $r-1+\alpha-\beta = -p \qquad 1 \leq p \leq r$

$$\{g^{+}(\mu)\}_{\alpha,\beta} = \sum_{Z} \frac{Z^{r-1+\alpha-\beta}}{\frac{\partial F}{\partial Z}(Z,\mu)} + \frac{1}{(p-1)!}\left[\frac{\partial^{p-1} F}{\partial Z^{p-1}}\right](0,\mu) \qquad (I,42)$$

les pôles Z étant ceux que nous venons de préciser.

2°) Si l'équation $F(Z,\mu) = 0$ a une racine double Z_o intérieure au cercle C, l'équation $F(Z,t) = 0$ aura deux racines Z_1 et Z_2 qui tendront vers Z_o lorsque t tendra vers μ. Or

$$\lim_{t\to\mu} \{\text{Rés } h_{\alpha\beta}(Z_1,t) + \text{Rés } h_{\alpha,\beta}(Z_2,t)\} = \text{Rés } h_{\alpha\beta}(Z_o,\mu)$$

comme on le voit en interprétant le premier membre comme une intégrale sur un contour renfermant Z_o, Z_1 et Z_2, et que ne traverse aucune racine de $F(Z,t) = 0$ lorsque t tend vers μ. La formule (I,40) reste donc valable.

3°) Si l'équation $F(Z,\mu) = 0$ a une racine double Z_o sur le cercle C, on peut montrer que Z_1 et Z_2 précédemment définies satisfont à l'équation :

$$\left(\frac{Z-Z_o}{Z_o}\right)^2 = \frac{2(t-\mu)}{Z_o^2 \frac{d^2 t}{dZ_o^2}} = -\frac{2i\varepsilon}{a^2 \frac{d^2\mu}{dk_o^2}}$$

Z_1 et Z_2 sont l'une intérieure à C, l'autre extérieure et tendent vers Z_o le long d'une droite qui fait l'angle $\pm\frac{\pi}{4}$ avec OZ_o. Il en résulte que $\{g(t)\}_{\alpha,\beta}$ a un pôle simple pour $t = \mu$. On en déduit facilement qu'il en est de même pour $\det(\{I\} - \{g(t)\}\{H''(\vec{\ell})\})$. Il faut alors étudier la limite pour $t = \mu+i\varepsilon$ tendant vers μ, du rapport de partie imaginaire à la partie réelle de ce déterminant, mais la détermination de ces deux nombres est trop malaisée pour être entreprise en dehors d'un cas concret. Il n'est d'ailleurs pas étonnant que les points envisagés créent quelques difficultés : les valeurs correspondantes de μ sont celles pour lesquelles change la multiplicité du spectre.

Nous avons donc précisé les valeurs de $\{g^{+}(\mu)\}_{\alpha,\beta}$ dans tous les cas usuels ; le calcul de $N'(\mu) - N(\mu)$ ne présente plus aucune difficulté de principe mais ne mérite pas d'être poursuivi à ce degré de généralité.

° °
°

V. REMARQUES EN GUISE DE CONCLUSION

1°) On peut songer à généraliser les calculs précédents à des surfaces dont le groupe n'est pas maximal (solide construit avec des moellons) et à des bandes issues d'états dégénérés. On est alors conduit à résoudre un système d'autant d'équations aux différences qu'il y a de fonctions atomiques linéairement indépendantes dans le moellon. Si les évaluations de variations de densités d'états deviennent d'une complexité prohibitive, on doit néanmoins pouvoir obtenir des résultats qualitatifs sur les états localisés au voisinage de la surface analogues à ceux du § I.

2°) Les techniques et les résultats de ce chapitre s'appliquent bien entendu à toute situation fournissant des équations analogues. Ceci est le cas des phonons de surface, d'une surface recouverte d'un ou plusieurs plans d'impuretés ayant le même groupe de translation que la surface, et enfin d'un traitement de liaisons fortes prenant en charge des interactions entre voisins d'ordre supérieur au premier.

3°) Certains résultats de ce chapitre n'ont de sens que dans le cadre des liaisons fortes ; d'autres ont une portée plus générale.

Dans la première catégorie rentrent la relation entre l'existence d'une dérive et celle des états localisés, ainsi que tout le traitement des plans simples ; nous reviendrons sur ces points dans les chapitres ultérieurs.

Dans la seconde catégorie, la coïncidence du spectre continu du cristal coupé avec celui du cristal parfait, l'existence de plusieurs bandes d'états localisés et le fait que le nombre d'électrons dans des états localisés puisse différer du nombre d'atome de la surface.

Si l'on s'efforce de sortir de l'approximation des liaisons fortes en multipliant les interactions prises en considérations, on voit croître l'ordre de l'équation aux différences correspondantes, donc le nombre de bandes de surface. On peut donc raisonablement s'attendre dans le cas général à observer un ensemble dénombrable de bandes de surface.

o o o

C H A P I T R E II

LES MOMENTS

INTRODUCTION ET PLAN

Les difficultés rencontrées au chapitre I dans la résolution de l'équation de Schrödinger pour le cristal coupé et une bande dégénérée, rendent souhaitable l'établissement d'une autre voie d'accès à la variation de densité d'états.

Une telle voie a été ouverte par F.Cyrot[20] qui pour une bande "s" dans un cristal cubique simple parfait ou coupé suivant un plan (1,0,0) a réduit le calcul des moments de n(E) et $\delta n(E)$ à des dénombrements de chemins sur le réseau, qui ne sont d'ailleurs praticables qu'en négligeant l'intégrale de dérive devant celle de résonance. La suite des moments permet d'écrire immédiatement les séries de Taylor à l'origine de $\hat{n}(t)$ et $\delta\hat{n}(t)$ qui dans ce cas particulier se somment aisément au moyen de fonctions de Bessel et de fonctions trigonométriques ; une transformation de Fourier inverse achève de résoudre le problème.

L'inversion précédente ne peut se faire avec une précision raisonnable que si l'on connait le comportement pour les grandes valeurs de t de $\hat{n}(t)$ et surtout de $\delta\hat{n}(t)$ qui n'est pas de module intégrable. Cette étude asymptotique - équivalente à celle des singularités de Van Hove de n(E) et $\delta n(E)$ - s'avèrera impossible dans le cas d'une bande dégénérée, ou même d'une bande s dans un réseau cubique centré ou cubique à faces centrées (bien que dans ces deux derniers cas on puisse se tirer d'affaire en considérant les interactions entre seconds voisins). Le problème de la reconstruction de n(E) et $\delta n(E)$ à partir de leurs moments se pose donc dans des termes très différents et exigera l'emploi des méthodes approchées décrites au chapitre IV.

Notons enfin que la détermination du plus petit intervalle contenant le spectre par la formule du rayon spectral[21] appliquée à la suite des moments, ou celle des bornes exactes du spectre par le théorème de Polya-Plancherel[22] appliqué aux fonctions entières $\hat{n}(t)$ et $\delta\hat{n}(t)$ requiert une étude asymptotique délicate qui ne peut être entreprise avec succès que pour une bande "s" c'est-à-dire dans le cas où l'étude directe de l'hamiltonien fournit très simplement le résultat pour $n(E)$ et $\delta n(E)$.

Le présent chapitre traite de divers aspects du calcul des moments pour une bande dégénérée et une surface dont le groupe est maximal en supposant toujours les intégrales de dérive négligeables devant celles de résonance.

On trouvera au § I les résultats préliminaires indispensables ; au § II le calcul de $\hat{n}(t)$ et des moments de $n(E)$; le calcul des moments de $\delta n(E)$ et celui de $\delta\hat{n}(t)$ sera envisagé au § III pour une surface formée d'un plan de symétrie et au § IV pour un plan quelconque.

I. PRELIMINAIRES

1°) Les lignes L

Nous nous réfèrerons sous le nom de lignes L à des arcs polygonaux orientés et connexes joignant deux noeuds du réseau et dont tous les côtés sont des translations fondamentales ; un L-cycle sera une L-ligne dont l'origine et l'extrémité coïncident ; la longueur d'une L-ligne sera le nombre de ses côtés.

Pour caractériser les L-lignes $L(n,\vec{M})$ de longueur n joignant deux sites du réseau reliés par la translation $\vec{M}$, introduisons une base $(\vec{u}_1,\vec{u}_2,\vec{u}_3)$ du réseau sur laquelle $\vec{M}$ et les 2s translations fondamentales $(\pm \vec{v}_1,\ldots, \pm\vec{v}_s)$ se décomposeront avec des coefficients entiers :

$$\vec{M} = \sum_{1}^{3} m_i \vec{u}_i$$

$$\vec{v}_i = \sum_{j=1}^{3} w_{ij} \vec{u}_j \qquad 1 \leq i \leq s \qquad (II,1)$$

L'ensemble des L-lignes considérées se partage en classes de L-lignes ayant, pour $1 \leq i \leq s$, p_i côtés équipollent à $\vec{v}_i$ et p'_i à $-\vec{v}_i$. Les systèmes d'entiers p_i et p'_i admissibles satisfont aux conditions suivantes :

$$\left.\begin{array}{l} p_i \geq 0 \ ; \quad p'_i \geq 0 \\ \sum_{j=1}^{s} w_{ji}(p_j - p'_j) = m_i \qquad 1 \leq i \leq 3 \\ \sum_{i=1}^{s} (p_i + p'_i) = n \end{array}\right\} C(n,M) \qquad (II,2)$$

qui traduisent respectivement les conditions relatives aux extrémités et à la longueur des L-lignes.

Notons que le nombre de L-lignes d'une des classes précédentes étant évidemment un des coefficients intervenant dans le développement de la puissance n d'un polynôme[23], le nombre $N(n,\vec{M})$

des lignes $L(n,\vec{M})$ est

$$N(n,\vec{M}) = \sum_{C(n,M)} \frac{n!}{\prod_{i=1}^{s} p_i!p_i'!} \qquad (II,3)$$

la sommation étant étendue à tuus les systèmes de p_i et p_i' admissibles.

2°) Les opérateurs $\Omega_n(\vec{M})$

Dans la suite interviendront des opérateurs $\Omega_m(\vec{M})$ définis par

$$\Omega_n(\vec{M}) = \Sigma\ H(\vec{w}_n)...H(\vec{w}_1) \qquad (II,4)$$

la sommation étant étendue à toutes les suites $\vec{w}_1,...,\vec{w}_n$ qui forment une ligne $L(n,\vec{M})$, et $H(\vec{w})$ ayant la même signification que dans l'introduction. On obtient facilement une représentation intégrale de ces opérateurs en posant :

$$H(\theta_1,\theta_2,\theta_3) = 2 \sum_{i=1}^{s} H(\vec{v}_i)\cos\Big(\sum_{j=1}^{3} w_{ij}\theta_j\Big) \qquad (II,5)$$

On a en effet :

$$\Omega_n(M) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{-\pi}^{+\pi} d\theta_1 \int_{-\pi}^{+\pi} d\theta_2 \int_{-\pi}^{+\pi} d\theta_3\ H^n(\theta_1,\theta_2,\theta_3)\exp\{-i(\sum_{j=1}^{3} m_j\theta_j$$

(II,6)

La vérification est immédiate : en remplaçant les cosinus par des exponentielles, on constate que l'intégration sélectionne les termes vérifiant les conditions $C(n,\vec{M})$ (II,2).

Remarques :

1°) On peut rajouter 0 aux translations fondamentales dans la définition des L-lignes et des opérateurs Ω ; pour ces derniers, cette extension perd tout intérêt dans le solide coupé, la définition de $H'(0)$ n'étant pas unique.

2°) Il peut être avantageux dans les calculs d'utiliser à la place des $(\vec{u}_i)$ une base $(\vec{e}_i)$ d'un sous-réseau tridimensionnel (par exemple les côtés du cube dans un réseau C.F.C. lorsque l'on prend pour $(\vec{u}_i)$ les premiers voisins).

Alors :

$$\vec{v}_i = \sum_{j=1}^{3} \frac{\alpha_{ij}}{\beta_{ij}} \vec{e}_j$$

$$\vec{M} = \sum_{j=1}^{3} \frac{\mu_j}{\nu_j} \vec{e}_j$$

où les α_{ij}, β_{ij}, μ_j et ν_j sont entiers. ν_j divise évidemment le plus petit commun multiple β_j des β_{ij} pour $1 \leq i \leq s$. En posant

$$\beta'_{ij} = \frac{\beta_{ij}}{\beta_j} \quad \ldots$$

et $$\tilde{H}(\theta_1,\theta_2,\theta_3) = 2 \sum_{i=1}^{s} H(\vec{v}_i)\cos\Big(\sum_{j=1}^{3} \alpha_{ij}\beta'_{ij}\theta_j\Big)$$

on vérifie immédiatement que :

$$\Omega_n(M) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{-\pi}^{+\pi} d\theta_1 \int_{-\pi}^{+\pi} d\theta_2 \int_{-\pi}^{+\pi} d\theta_3 \, \tilde{H}^n(\theta_1,\theta_2,\theta_3)\exp\{-i(\sum_{j=1}^{3} \frac{\mu_j\beta_j}{\nu_j}\theta$$

o o
o

II. LE SOLIDE PARFAIT

En prenant pour origine des énergies celles de l'état atomique la formule 18 de l'introduction devient pour le moment centré d'ordre n de la densité d'états par atome :

$$\lambda_n = \mathrm{Tr}\ P(0)H^nP(0)$$

Le calcul de cette trace s'effectue en projetant sur les états intermédiaires ; compte tenu de l'hypothèse $P(0)HP(0) = 0$, seuls contribueront les états atomiques centrés aux sommets d'un L-cycle de longueur n d'origine 0 ; d'où, en sommant les contributions de tous les cycles :

$$\lambda_n = \mathrm{Tr}\ \Omega_n(0)$$

Autrement dit λ_n admet la représentation intégrale :

$$\lambda_n = \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{-\pi}^{+\pi} d\theta_1 \int_{-\pi}^{+\pi} d\theta_2 \int_{-\pi}^{+\pi} d\theta_3\ \mathrm{Tr}\ H^n(\theta_1,\theta_2,\theta_3) \qquad (II,8)$$

La matrice $H(\theta_1,\theta_2,\theta_3)$ a pour ordre celui de la dégénérescence de l'état atomique, soit g. Exprimons la trace précédente en fonction des valeurs propres de $H(\theta_1,\theta_2,\theta_3)$, qui sont les g racines $X_i(\theta_1,\theta_2,\theta_3)$ du polynôme caractéristique K(X) de H :

$$K(X) = \mathrm{dét}(XI_g - H(\theta_1,\theta_2,\theta_3)) = X^g - \sum_{i=1}^{g} a_i(\theta_1,\theta_2,\theta_3)X^{g-i} \qquad (II,9)$$

On peut alors écrire :

$$\lambda_n = \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{-\pi}^{+\pi} d\theta_1 \int_{-\pi}^{+\pi} d\theta_2 \int_{-\pi}^{+\pi} d\theta_3 \left(\sum_{i=1}^{g} X_i^n(\theta_1,\theta_2,\theta_3) \right) \qquad (II,10)$$

λ_n s'exprime donc comme une intégrale portant sur la n^e somme de Newton de K(X) et peut donc se mettre sous la forme[24] :

$$\lambda_n = \sum \frac{n(\alpha_1+\ldots+\alpha_{g-1})!}{\alpha_1!\ldots\alpha_g!} \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{-\pi}^{+\pi} d\theta_1 \int_{-\pi}^{+\pi} d\theta_2 \int_{-\pi}^{+\pi} d\theta_3 \prod_{i=1}^{g} \times \times a_i^{\alpha_i}(\theta_1,\theta_2,\theta_3) \qquad (II,11)$$

la sommation étant étendue à toutes les suites (α_i) de g entiers positifs ou nuls tels que :

$$\sum_{i=1}^{g} i\alpha_i = n$$

La série de Taylor à l'origine de $\hat{n}(t)$ se resomme d'une manière évidente pour donner :

$$\hat{n}(t) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{-\pi}^{+\pi} d\theta_1 \int_{-\pi}^{+\pi} d\theta_2 \int_{-\pi}^{+\pi} d\theta_3 \left(\sum_{j=1}^{g} e^{-itX_j(\theta_1,\theta_2,\theta_3)} \right) \qquad (II,12)$$

ou encore

$$\hat{n}(t) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{-\pi}^{+\pi} d\theta_1 \int_{-\pi}^{+\pi} d\theta_2 \int_{-\pi}^{+\pi} d\theta_3 \ \mathrm{Tr}\ e^{-itH(\theta_1,\theta_2,\theta_3)} \qquad (II,13)$$

formule qui manifeste bien le caractère très problématique de l'évaluation asymptotique de $\hat{n}(t)$.

Terminons par quelques remarques :

1°) Si $H(\theta_1,\theta_2,\theta_3)$ se décompose en somme directe de blocs diagonaux l'étude précédente peut être reprise sur chaque bloc séparément ; ce sera le cas d'une bande "p" ou d'une bande "d" dans un réseau cubique simple (Cf. Ch.III §).

2°) Pour une bande "s" les matrices $H(\vec{v}_i)$ sont scalaires et prennent la même valeur pour les voisins d'une même couche. Si $H(\theta_1,\theta_2,\theta_3)$ s'écrit :

$$H(\theta_1,\theta_2,\theta_3) = \sum_{i=1}^{s} 2\beta_i \, h_i(\theta_1,\theta_2,\theta_3)$$

où les h_i sont des polynômes trigonométriques ne dépendant que de la géométrie du réseau. L'interprétation de la représentation intégrale des moments au moyen des L-cycles montre immédiatement que l'on a :

$$\lambda_n = \sum_{C(n,0)} n! \prod_{i=1}^{s} \frac{\beta_i^{p_i+p_i'}}{p_i!\,p_i'!}$$

qui dans le cas particulier où l'on dispose d'une base de premiers voisins et où l'on néglige les interactions d'ordres supérieurs se réduit à

$$\lambda_n = \beta^n N(n,0)$$

résultat déjà obtenu dans [20].

3°) Pour un cristal parfait, on connait, au moins théoriquement, les états propres et les relations de dispersions $E_j(\vec{k})$. En calculant les traces dans la base des ondes de Bloch, on peut écrire sous les seules hypothéses du modèle à un électron :

$$\lambda_n = \sum_j \frac{1}{v^*} \int E_j^n(\vec{k}) d_3\vec{k}$$

$$\hat{n}(t) = \sum_j \frac{1}{v^*} \int \exp\{-itE_j(\vec{k})\} d_3\vec{k}$$

les intégrales étant étendues à la zône de Brillouin de volume v^*.

En calculant $E_j(\vec{k})$ dans l'approximation des liaisons fortes, et aux prix d'un éventuel changement de variable, on retrouve les formules du texte.

Cette procédure ne peut s'étendre au cristal coupé qu'après la résolution, impossible dans le cas général, du problème spectral pour ce solide. Il n'en va pas de même de la méthode développée dans ce paragraphe d'où son intérêt.

° °
°

III. LE CRISTAL COUPE PAR UN PLAN DE SYMETRIE

A) Cas général

La formule 19 de l'introduction, qui donne le n^e moment de la variation de densité d'états par atome de la surface, peut s'écrire en prenant toujours l'origine des énergies sur le niveau atomique :

$$\delta\lambda_n = \sum_{q=0}^{\infty} \delta\lambda_n(q) \qquad (a) \qquad (II,14)$$

$$\delta\lambda_n(q) = \mathrm{Tr}\ H'^n P(q\vec{e}) - \mathrm{Tr}\ H^n P(q\vec{e}) \qquad (b)$$

Les relations $P(0)H'P(0) = P(0)HP(0) = 0$ entrainent que seules ne se compenseront pas au second membre (II,14,b) les contributions à $\mathrm{Tr}\ H^n P(q\vec{e})$ provenant de cycles "singuliers", c'est-à-dire de cycles de longueur n et d'origine $q\vec{e}$ ayant des sommets extérieurs au cristal.

Si r est l'ordre de la surface désignons par Π_p le plan réticulaire parallèle à la surface contenant le site $-p\vec{e}$, pour $1 \leq p \leq r$. Tout cycle singulier aura son premier somment extérieur au cristal dans l'un des plans Π_p ; en prenant le symétrique par rapport à ce plan de la portion du cycle non encore parcourue on établit une correspondance biunivoque entre ces cycles singuliers et les L-lignes de longueur n joignant $q\vec{e}$ à l'un de ses symétriques par rapport aux plans Π_p. Si $\vec{A}$ est la translation joignant $\vec{e}$ à son symétrique par rapport à la surface, (Fig. 8), $(p+q)\vec{A}$ joindra $q\vec{e}$ à son symétrique par rapport au plan Π_p, donc :

$$\delta\lambda_n(q) = -\sum_{p=1}^{r} \mathrm{Tr}\ \Omega_n((p+q)\vec{A}) \qquad (II,15)$$

du fait que si $\vec{v}$ et $\vec{v}'$ sont deux translations fondamentales symétriques par rapport à la surface $H(\vec{v}) = H(\vec{v}')$

$$\text{d'où} \qquad \delta\lambda_n = -\sum_{p=1}^{r}\sum_{q=0}^{\infty} \mathrm{Tr}\ \Omega_n((p+q)\vec{A}) \qquad (II,16)$$

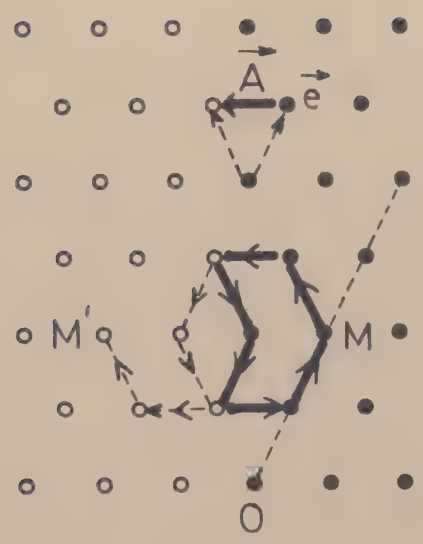


Fig.8

en trait continu : un L-cycle du solide parfait supprimé par la surface.
en pointillé : son symétrique par rapport au premier plan d'atomes extérieur au solide coupé.

En choisissant une base du réseau telle que $\vec{u}_1 = \vec{e}$ et que $\vec{u}_2$ et $\vec{u}_3$ soient dans le plan de la surface, $\vec{A}$ se décompose selon :

$$\vec{A} = \sum_{j=1}^{3} a_j \vec{u}_j$$

avec $a_1 = -2$, et l'on obtient la représentation intégrale :

$$\delta\lambda_n = -\frac{1}{(2\pi)^3} \int_{-\pi}^{+\pi} d\theta_1 \int_{-\pi}^{+\pi} d\theta_2 \int_{-\pi}^{+\pi} d\theta_3 \, H^n(\theta_1,\theta_2,\theta_3) \times \times \left[\sum_{p=1}^{r} \sum_{q=0}^{\infty} \exp\{i(p+q) \sum_{j=1}^{3} a_j\theta_j\} \right]$$

Comme $H(-\theta_1,-\theta_2,-\theta_3) = H(\theta_1,\theta_2,\theta_3)$, on peut substituer des cosinus aux exponentielles ; le crochet se décomposera en r séries identiques, aux premiers termes près, à la série de Fourier d'une fonction $\dot{\delta}$ de période 2π ; plus précisément :

$$\delta\lambda_n = \frac{r}{2}\lambda_n - \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{-\pi}^{+\pi} d\theta_1 \int_{-\pi}^{+\pi} d\theta_2 \int_{-\pi}^{+\pi} d\theta_3 \, H^n(\theta_1,\theta_2,\theta_3) \times \times \left[r\pi\dot{\delta}\left(\sum_{j=1}^{3} a_j\theta_j\right) - \sum_{p=1}^{r-1} (r-p)\cos\left(p \sum_{1}^{3} a_j\theta_j\right) \right] \quad \text{(II,17)}$$

d'où l'on tire :

$$\delta\hat{n}(t) = \frac{r}{2}\hat{n}(t) - \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{-\pi}^{+\pi} d\theta_1 \int_{-\pi}^{+\pi} d\theta_2 \int_{-\pi}^{+\pi} d\theta_3 \, e^{-itH(\theta_1,\theta_2,\theta_3)} \times \times \left[r\pi\dot{\delta}\left(\sum_{j=1}^{3} a_j\theta_j\right) - \sum_{p=1}^{r-1} (r-p)\cos\left(p \sum_{j=1}^{3} a_j\theta_j\right) \right] \text{(II,18)}$$

B) Cas des surfaces simples

Supposons d'abord que $\vec{e}$ soit normal à la surface ; alors :

$$\dot{\delta}\left(\sum_{j=1}^{3} a_j\theta_j\right) = \dot{\delta}(-2\theta_1) = \frac{1}{2}\{\delta(\theta_1) + \delta(\theta_1+\pi)\}$$

de plus :

$$H(\theta_1,\theta_2,\theta_3) = 2H(\vec{e})\cos\theta_1 + H_2(\theta_2,\theta_3)$$

où $H_2(\theta_2,\theta_3)$ est pour le réseau de la surface l'analogue de $H(\theta_1,\theta_2,\theta_3)$ pour le réseau tridimensionnel; en introduisant la densité d'états $n_2(E)$ du réseau de la surface, l'inversion de Fourier de $\delta\hat{n}(t)$ se fait immédiatement, l'action des fonctions δ se traduisant par un décalage de $n_2(E)$ en énergie :

$$2\delta n(E) = n(E) - \frac{1}{2}\{n_2(E-2H(\vec{e})) + n_2(E+2H(\vec{e}))\}$$

Si $\vec{e}$ n'est plus normal à la surface, on a une interprétation analogue de $\delta n(E)$ mais en considérant le réseau centré déduit du réseau de la surface, les sites rajoutés correspondant aux projections orthogonales sur le plan de la surface des voisins dans le solide de chaque atome de la surface, les interactions entre deux voisins du nouveau réseau étant prises égales à celles entre les atomes dont ils sont projection.

Le caractère artificiel de ce type d'interprétation croît avec l'ordre de la surface.

C) Les remarques relatives à un hamiltonien décomposé en blocs diagonaux ou à celui d'une bande s, qui ont été faites à la fin du § II se reconduisent ici mutalis mutandis.

o o
o

IV. SOLIDE COUPE PAR UN PLAN QUELCONQUE

Lorsque la surface n'est plus un plan de symétrie, nous ne saurons pas, même pour une bande s, expliciter $\delta\lambda_n$ sans l'intermédiaire des moments d'ordre inférieur. Dans ce paragraphe, nous montrons comment il est possible de construire une fonction génératrice des $\delta\lambda_n$ pour une bande s, le calcul n'étant vraiment praticable que si la surface est simple, ce que nous supposerons dans l'exposé ; nous ferons l'hypothèse supplémentaire que le réseau a une base formée de premiers voisins. Nous noterons Π_o le plan de la surface, Π_{-1} et Π_1 les plans parallèles contenant $-\vec{e}$ et $+\vec{e}$.

A) Les fonctions génératrices

Désignons par $C_n(q)$ le nombre des cycles $\Gamma_n(q)$, de longueur n et d'origine $q\vec{e}$, qui contribuent au calcul de $\delta\lambda_n$, et par $\phi_q(Z)$ et $\Phi(Z)$ les fonctions respectivement génératrices des $C_n(q)$ et des $\delta\lambda_n$, donc définies en fonction de l'indéterminée Z par :

$$\phi_q(Z) = \sum_{n=2}^{\infty} C_n(q)\, Z^n \qquad (II,20)$$

et

$$\Phi(Z) = \sum_{n=0}^{\infty} \delta\lambda_n\, Z^n = \sum_{q=0}^{\infty} \phi_q(\beta Z) \qquad (II,21)$$

Si β est l'intégrale de résonance valeur commune des $H(\vec{v})$ pour calculer $C_n(q)$, introduisons les lignes $\Lambda_n^1(q)$: ce sont les lignes L de longueur n, d'origine $q\vec{e}$, dont tous les sommets appartiennent au solide coupé sauf l'extrémité qui est dans le plan Π_{-1}.

Chaque cycle $\Gamma_n(q)$ se décompose en une ligne $\Lambda^1(q)$ et une ligne L joignant l'extrémité de la ligne précédente à $q\vec{e}$; la correspondance entre cycle et couple de lignes du type précédent étant clairement biunivoque ; si donc $A_n(q,\vec{R})$ est le nombre des lignes $\Lambda_n^1(q)$ ayant pour extrémité $-\vec{e}+\vec{R}$ ($\vec{R}$ translation du réseau de la surface) et si $B_n(q,\vec{R})$ est le nombre de lignes L de longueur n joignant $-\vec{e}+\vec{R}$ à $q\vec{e}$, on a :

$$C_n(q) = \sum_{\vec{R}} \sum_{p=1}^{n-1} A_p(q,\vec{R}) N_{n-p}(q,\vec{R}) \qquad (II,22)$$

Ceci nous conduit à introduire deux fonctions auxiliaires :

$$F_q(Z,\vec{k}) = \sum_{\vec{R}} \sum_{n=1}^{\infty} A_n(q,\vec{R}) Z^n \, e^{i\vec{k}.\vec{R}} \qquad (II,23)$$

$$G_q(Z,\vec{k}) = \sum_{\vec{R}} \sum_{n=1}^{\infty} B_n(q,\vec{R}) Z^n \, e^{i\vec{k}.\vec{R}} \qquad (II,24)$$

où $\vec{k}$ est un vecteur du plan de la surface, et la relation (II,22) montre que

$$\phi_q(Z) = \frac{1}{S^*} \iint F_q^*(Z,\vec{k}) G_q(Z,\vec{k}) d_2\vec{k} \qquad (II,25)$$

l'intégration étant étendue à la zône de Brillouin, d'aire S^* du réseau de la surface ; d'où

$$\Phi(Z) = \frac{1}{S^*} \iint \Big(\sum_{q=0}^{\infty} F_q^*(Z,\vec{k}) G_q(Z,\vec{k}) d_2\vec{k} \qquad (II,26)$$

La détermination de Φ est ramenée à celle de F_q et G_q.

B) <u>Détermination de $F_q(Z,k)$</u>

Montrons qu'elle se ramène à celle de $F(Z,\vec{k}) = F_o(Z,\vec{k})$. En considérant la première intersection d'une $\Lambda^1(q)$ avec le plan de la surface on la partage en deux arcs respectivement translatés d'une $\Lambda^1(q-1)$ et $\Lambda^1(0)$; plus précisément :

$$A_n(q,\vec{R}) = \sum_{p=1}^{n-1} \sum_{\vec{S}} A_p(q-1,\vec{S}) A_{n-p}(0,\vec{R}-\vec{S})$$

d'où l'on déduit :

$$F_q(Z,\vec{k}) = F_{q-1}(Z,\vec{k}) F_o(Z,\vec{k})$$

et enfin

$$F_q(Z,\vec{k}) = (F(Z,\vec{k}))^{q+1} \qquad (II,27)$$

Pour déterminer $F(Z,\vec{k})$ nous allons classer les $\Lambda^1(0)$ d'après le plan Π qui contient le premier sommet suivant l'origine.

Les premiers voisins de l'origine seront notés $\vec{v}_o$ et $\pm\vec{e} + \vec{v}_\pm$ suivant qu'ils sont dans π_o ou $\pi_{\pm 1}$.

Si $n = 1$ $\qquad A_1(0,\vec{R}) = \delta_{\vec{R},\vec{v}_-}$

Si $n > 1$ $\qquad A_n(0,\vec{R}) = \sum_{\vec{v}_o} A_{n-1}(0,\vec{R}-\vec{v}_o) + \sum_{\vec{v}_+} A_{n-1}(1,\vec{R}-\vec{v}_+)$

en multipliant ces égalités par $Z^n\, e^{i\vec{k}.\vec{R}}$, puis en sommant sur n et $\vec{R}$, on obtient :

$$F(Z,\vec{k}) - Z\, S_{-1}(\vec{k}) = Z\, S_o(\vec{k})F(Z,\vec{k}) + Z\, S_{+1}(\vec{k})F_1(Z,\vec{k})$$

S_{-1}, S_o et S_+ ayant la même définition qu'au chapitre I.

Il s'ensuit que F est la solution régulière pour $Z = 0$ de l'équation du second degré :

$$Z\, S_{+1}F^2 + (Z\, S_o - 1)F + Z\, S_{-1} = 0$$

soit

$$F = \frac{1 - Z\, S_o - \sqrt{(1-ZS_o)^2 - 4Z^2 S_{-1}S_{+1}}}{2\, Z\, S_{-1}} \qquad (II,28)$$

Notons que pour Z petit $F \sim S_{+1}Z$.

C) Détermination de $G_q(Z,\vec{k})$

Toute ligne L joignant $-\vec{e}+\vec{R}$ à $q\vec{e}$ est équivalente au couple d'une ligne L joignant $-\vec{e}+\vec{R}$ à $-\vec{e}+\vec{S}$ et de l'opposée d'une ligne $\Lambda^1(q)$ d'extrémité $-\vec{e}+\vec{S}$. On a donc :

$$B_n(q,\vec{R}) = \sum_{\vec{S}} \sum_{p=1}^{n} A_p(q,\vec{S})B_{n-p}(-1,\vec{R}-\vec{S})$$

d'où, en posant $G(Z,\vec{k}) = G_{-1}(Z,\vec{k})$

$$G_q(Z,\vec{k}) = F_q(Z,\vec{k})G_{-1}(Z,\vec{k}) = \{F(Z,\vec{k})\}^q G(Z,\vec{k}) \qquad (II,29)$$

La détermination de $G(Z,\vec{k})$ se fait comme celle de $F(Z,\vec{k})$:

de $$B_1(-1,\vec{R}) = \delta_{\vec{R},\vec{v}_o}$$

et pour $n \geq 2$

$$B_n(-1,\vec{R}) = \sum_{\vec{v}_-} B_{n-1}(-2,\vec{R}-\vec{v}_-) + \sum_{\vec{v}_o} B_{n-1}(-1,\vec{R}-\vec{v}_o) + \sum_{\vec{v}_+} B_{n-1}(0,\vec{R}-\vec{v}_+)$$

on tire

$$G-1 = Z(S_{-1}F^* + S_o + S_{+1}F)G$$

en utilisant la relation

$$G_{-q-1}(Z,\vec{k}) = \{F^*(Z,k)\}^q G_{-1}(Z,\vec{k})$$

conséquence de l'existence d'un centre de symétrie dans les réseaux de Bravois.
d'où enfin :

$$G = \frac{1}{1 - Z(S_{-1}F^* + S_o + S_+F)} \qquad (II,30)$$

D) <u>La fonction génératrice des moments</u>

En rassemblant les résultats précédents, et en sommant la série géométrique qui apparait dans (II,26), il vient :

$$\Phi(Z) = \frac{1}{S^*} \iint d_2\vec{k}\, \frac{FF^*}{1-FF^*}\, \frac{1}{1-Z(S_-F^* + S_o + S_+F)} \qquad (II,31)$$

Remarquons que $\psi(Z) = \frac{1}{Z}\,\Phi(\frac{1}{Z})$ n'est autre que le développement au voisinage de l'infini de la trace de la résolvante de l'hamiltonien ; si l'on a F sous forme compacte et si l'on sait effectuer l'intégration sur $\vec{k}$ on aurait directement la densité d'états par

$$n'(E) = \lim\{\psi(E+i\varepsilon) - \psi(E-i\varepsilon)\}$$

en pratique on devra se limiter à faire un développement limité en Z de l'élément différentiel dont on tirera les moments par intétration sur $\vec{k}$.

E) On peut retrouver les résultats déjà obtenus pour les plans de symétrie en observant que :

$$F_q F_q^* G = \left(\frac{S_{-1}}{S_{+1}}\right)^q F_q^2 G = \left(\frac{S_{-1}}{S_{+1}}\right)^q G_{2q}$$

d'où en identifiant les coefficients des puissances de Z :

$$C_n(q) = \sum_{\vec{R}} B_n(2q;\vec{R}) \frac{1}{S^*} \iint \left(\frac{S_{-1}}{S_{+1}}\right)^q e^{i\vec{k}.\vec{R}} \, d_2\vec{k}$$

dans le cas d'un plan de symétrie $S_{-1} = S_{+1}$ d'où $C_n(q) = B_n(2q;0)$

F) Extensions

1°) L'adaptation des calculs précédents à une surface d'ordre quelconque ne présente pas de difficultés de principe : F_q obéira à une relation de récurrence linéaire d'ordre plus élevé.

2°) L'extension à des bandes dégénérées supposerait l'introduction de fonctions génératrices à coefficients matriciels et conduirait à résoudre des équations algébriques à coefficients matriciels, ce qui ne laisse guère d'espoir de solutions effectives.

° °
°

C H A P I T R E III

La première partie de ce chapitre illustre sur des exemples concrets, sinon toujours physiques les formules établies au chapitre II. La seconde partie présente quelques situations où l'on sait obtenir des développements asymptotiques de $\hat{n}(t)$ et $\delta\hat{n}(t)$. La transformation de Fourier liant l'ordre de décroissance à l'infini d'une fonction à l'ordre de différentiabilité de sa transformée, nous pourrons déduire des développements précédents les "accidents" (discontinuités de pente ou infinités) de $n(E)$ et $\delta n(E)$ autrement dit décrire les singularités de Van Hove[25][26] de ces densités.

o o
o

PREMIERE PARTIE

ILLUSTRATIONS DES FORMULES DU CHAPITRE II

Dans tous les cas que nous envisagerons il sera possible d'expliciter un moment d'ordre quelconque. Si $\hat{n}(t)$ ou $\delta\hat{n}(t)$ s'expriment au moyen de fonctions classiques nous ne donnerons les moments correspondants, obtenus facilement par un développement de Taylor, que si leur expression est relativement simple.

Nous étudierons d'abord, pour un réseau cubique simple, une bande s et une bande p dans le solide parfait ou coupé par un plan de symétrie (1,0,0) ou (1,1,0), puis une bande d dans le solide parfait ; enfin nous traiterons une bande s dans chacun des réseaux cubique centré ou cubique à faces centrées, parfait ou coupé par l'un des deux plans précédents. Toutes les surfaces considérées sont simples sauf dans le plan (1,1,0) du cubique à faces centrées qui est d'ordre 2.

Rappelons enfin que toutes les densités sont données par atome du solide parfait ou par atome de la surface du solide coupé et ne tiennent compte que d'une seule direction de spin.

Tous les résultats qui suivent sont des cas particuliers des formules (II,5), (II,12) et (II,18) que nous utiliserons sans référence au moment de l'emploi.

o o
o

I. LE RESEAU CUBIQUE SIMPLE

Ce réseau, si on ne lui connait que peu de réalisations physiques à un atome par maille (bande p de Te sous pression[27]), permet de se rendre compte de la complexité croissante des calculs avec l'ordre de la dégénérescence.

A) La bande s

1°) Le solide parfait

En prenant pour base de premiers voisins les côtés du cube :

$$H(\theta_1,\theta_2,\theta_3) = 2\beta(\cos\theta_1 + \cos\theta_2 + \cos\theta_3)$$

$\beta = H(\vec{v})$ étant l'intégrale de résonance, ici indépendante de $\vec{v}$ d'où :

$$\hat{n}(t) = \frac{1}{(2\pi)^3}\int_{-\pi}^{+\pi} d\theta_1 \int_{-\pi}^{+\pi} d\theta_2 \int_{-\pi}^{+\pi} d\theta_3 \exp\{-2\beta it(\cos\theta_1+\cos\theta_2+\cos\theta_3)\} = \left(\frac{1}{2\pi}\int_{-\pi}^{+\pi} d\theta \exp\{-2\beta it\cos\theta\}\right)^3$$

soit

$$\hat{n}(t) = J_o^3(2\beta t)$$

De la série de Taylor de la fonction de Bessel J_o, on déduit :

$$\lambda_{2n+1} = 0$$

$$\lambda_{2n} = (2\beta)^n \sum_{p+q+r=n} \frac{(2n)!}{(p!)^2(q!)^2(r!)^2} \qquad p,q,r \text{ entiers} \geq 0$$

2°) Le solide coupé par le plan (1,0,0)

avec les mêmes axes que précédemment :

$$2\delta\hat{n}(t) = -\frac{1}{(2\pi)^3}\int_{-\pi}^{+\pi} d\theta_1 \int_{-\pi}^{+\pi} d\theta_2 \int_{-\pi}^{+\pi} d\theta_3 \exp\{-2\beta it(\cos\theta_1+\cos\theta_2+\cos\theta_3)\} \{2\pi\dot{\delta}(2\theta_1)-1\}$$

soit

$$2\delta\hat{n}(t) = \hat{n}(t) - J_o^2(2\beta t)\cos 2\beta t$$

à rapprocher de l'expression trouvée au chapitre I pour un plan simple (I,34).

3°) Le solide coupé par le plan (1,1,0)

Si $(\vec{a}_1,\vec{a}_2,\vec{a}_3)$ est une base formée d'arêtes du cube, en prenant $\vec{u}_1 = \vec{a}_1$, $\vec{u}_2 = \vec{a}_1 - \vec{a}_2$, $\vec{u}_3 = \vec{a}_3$, il vient :

$$\vec{A} = 2\vec{u}_1 - \vec{u}_2$$

$$H(\theta_1,\theta_2,\theta_3) = 2\beta\{\cos\theta_1+\cos(\theta_1-\theta_2)+\cos\theta_3\}$$

d'où

$$2\delta\hat{n}(t) = -\frac{1}{(2\pi)^3}\int_{-\pi}^{+\pi} d\theta_1 \int_{-\pi}^{+\pi} d\theta_2 \int_{-\pi}^{+\pi} d\theta_3 \exp\{-2\beta it H(\theta_1,\theta_2,\theta_3)\} \times$$

$$\{2\pi\dot{\delta}(2\theta_1-\theta_2) - 1\}$$

et enfin

$$2\delta\hat{n}(t) = \hat{n}(t) - J_o(2\beta t)J_o(4\beta t)$$

Dans les deux exemples suivants, la matrice $H(\theta_1,\theta_2,\theta_3)$ sera décomposée en somme directe de blocs diagonaux : 3 blocs de rang 1 pour la bande p, 3 blocs de rang 1 et 1 de rang 2 pour la bande d.

B) La bande p

$(\vec{a}_1,\vec{a}_2,\vec{a}_3)$ désignant toujours une base naturelle du cube, notons $|i\rangle$ la fonction atomique p centrée à l'origine, dont le plan nodal est orthogonal à $\vec{a}_i$ $(i = 1,2,3)$, et $\langle k|j|i\rangle$ l'élément de matrice du potentiel atomique centré à l'origine entre $|i\rangle$ et la translatée de $|k\rangle$ par $\vec{a}_j$; les éléments de matrices de $H(\theta_1,\theta_2,\theta_3)$ ne feront intervenir que les paramètres :

$$\beta = \langle 1|1|1\rangle \qquad \beta' = \langle 2|1|2\rangle$$

Les matrices $H(\vec{a}_1)$, $H(\vec{a}_2)$, $H(\vec{a}_3)$ sont diagonales, les suites de leurs éléments diagonaux étant respectivement (β,β',β'), (β',β,β') et (β',β',β).

1°) Le solide parfait

On déduit aisément de ce qui précède que $H(\theta_1,\theta_2,\theta_3)$ est diagonale et que dans la base considérée :

$$H_{ii}(\theta_1,\theta_2,\theta_3) = 2\beta\cos\theta_i + 2\beta'(\cos\theta_j + \cos\theta_k)$$

(i,j,k) étant une permutation de (1,2,3).

La bande se décompose en trois sous-bandes dont chacune fournit la même contribution à $\hat{n}(t)$; d'où :

$$\hat{n}(t) = 3\, J_o(2\beta t)\, J_o^2(2\beta' t)$$

2°) Le solide coupé par le plan (1,0,0)

Un raisonnement analogue à celui fait pour la bande s montre que deux des sous-bandes donnent la même contribution à $\delta\hat{n}(t)$; on obtient aisément :

$$2\delta\hat{n}(t) = \hat{n}(t) - J_o^2(2\beta' t)\cos 2\beta t - 2J_o(2\beta t)J_o(2\beta' t)\cos 2\beta' t$$

3°) Le solide coupé par le plan (1,1,0)

En reprenant la base utilisée dans (A.3) on trouve en fonction des nouveaux paramètres :

$$H_{ii}(\theta_1,\theta_2,\theta_3) = 2\beta\cos\theta_i + 2\beta'\{\cos(\theta_i-\theta_j) + \cos\theta_k\}$$

H_{11} et H_{33} fournissent la même contribution à $\delta\hat{n}(t)$, d'où finalement

$$2\delta\hat{n}(t) = \hat{n}(t) - J_o(2\beta t)J_o(4\beta' t) - 2J_o(2\beta' t)J_o(2(\beta+\beta')t)$$

C) La bande d

Nous nous limiterons au solide parfait. Désignons par $|i\rangle$, $|j\rangle$, $|k\rangle$ les fonctions atomiques d centrées à l'origine de la sous-dégénérescence d'ordre 3, les plans nodaux de $|i\rangle$ étant respectivement orthogonaux à $\vec{a}_j$ et $\vec{a}_k$; $|\vec{u}\rangle$ et $|\vec{v}\rangle$ sont les fonctions atomiques d centrées à l'origine dont les couples de plans nodaux sont bissecteurs respectivement de $\vec{a}_1$ et $\vec{a}_3$ et de $\vec{a}_1$ et $\vec{a}_2$; $|\vec{u}\rangle$ et $|\vec{v}\rangle$ forment une base de la sous-dégénérescence d'ordre 2.

La matrice $H(\theta_1,\theta_2,\theta_3)$ s'écrit :

$$H(\theta_1,\theta_2,\theta_3) = H_3(\theta_1,\theta_2,\theta_3) \oplus H_2(\theta_1,\theta_2,\theta_3)$$

chaque terme de cette somme directe ayant un ordre égal à son indice, et la densité d'état sera la somme des densités partielles correspondantes.

La matrice $H_3(\theta_1,\theta_2,\theta_3)$ est formellement identique à celle associée à la bande p à condition de remplacer dans β et β' la fonction p par la fonction d de même symbole ; la densité d'état qui lui est associée est donc donnée par les formules de (B.1).

En fonction des paramètres $\gamma = (u|1|u)$ et $\gamma' = (v|1|v)$, la matrice $H_2(\theta_1,\theta_2,\theta_3)$ a pour expression dans la base considérée :

$$H_2(\theta_1,\theta_2,\theta_3) = \begin{bmatrix} 2\gamma(\cos\theta_1+\cos\theta_3)+4(\gamma+\gamma')\cos\theta_2 & 2\gamma'\cos\theta_1-2(\gamma+\gamma')(\cos\theta_2+\cos\theta_3) \\ 2\gamma'\cos\theta_1-2(\gamma+\gamma')(\cos\theta_2+\cos\theta_3) & 2\gamma(\cos\theta_1+\cos\theta_2)+4(\gamma+\gamma')\cos\theta_3 \end{bmatrix}$$

ses valeurs propres $X_\pm(\theta_1,\theta_2,\theta_3)$ sont données par :

$$X_\pm(\theta_1,\theta_2,\theta_3) = A(\theta_1,\theta_2,\theta_3) \pm B(\theta_1,\theta_2,\theta_3)$$

avec

$$A(\theta_1,\theta_2,\theta_3) = 2\gamma\cos\theta_1 + (3\gamma+2\gamma')(\cos\theta_2+\cos\theta_3)$$

$$B(\theta_1,\theta_2,\theta_3) = \Big[(\gamma+2\gamma')^2(\cos\theta_2-\cos\theta_3)^2 + 4\{\gamma'\cos\theta_1 - (\gamma+\gamma')(\cos\theta_2+\cos\theta_3)\}^2 \Big]^{1/2}$$

$B(\theta_1,\theta_2,\theta_3)$ n'est une expression rationnelle des $\cos\theta_i$ que si $\gamma+2\gamma' = 0$, cas où l'on est ramené formellement à l'étude de deux bandes s, d'intégrales de résonance $\frac{1}{2}\gamma$ et $\frac{3}{2}\gamma$.

On en déduit :

$$\hat{n}(t) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{-\pi}^{+\pi} d\theta_1 \int_{-\pi}^{+\pi} d\theta_2 \int_{-\pi}^{+\pi} d\theta_3 \; 2\cos tB(\theta_1\theta_2\theta_3) \cdot \exp(-itA(\theta_1,\theta_2,\theta_3))$$

expression qui n'est susceptible d'être évaluée que numériquement.

Le calcul des moments par la méthode des sommes de Newton du chapitre II ou par développement en série de $\hat{n}(t)$ se fait par l'intermédiaire d'intégrales de polynômes trigonométriques dont la complexité croît très rapidement et devront, sauf les toutes premières, être évaluées numériquement.

Pratiquement, l'étude asymptotique de $\hat{n}(t)$ échappant à nos moyens, toute l'information que nous pourrons obtenir sur n(E) sera la connaissance de quelques moments ; ce sera bien entendu aussi la situation du solide coupé, et a fortiori celle de dégénérescences plus compliquées dans des réseaux plus réalistes.

o o
o

II. BANDE s ET RESEAU CUBIQUE CENTRE

Il est avantageux pour les calculs de rapporter l'espace à une base formée des arêtes du cube fondamental ; celles-ci ne constituent pas un système de générateurs du réseau (pour des coefficients entiers), nous sommes dans la situation envisagée au chapitre II, § I remarque 1, et il est immédiat que les β_i sont tous égaux à 2, les β'_{ij} à 1. Nous prendrons donc :

$$\tilde{H}(\theta_1,\theta_2,\theta_3) = 2\beta\{\cos(\theta_1-\theta_2+\theta_3) + \cos(\theta_1-\theta_2+\theta_3) + \cos(\theta_1+\theta_2-\theta_3) + \cos(\theta_1+\theta_2+\theta_3)\}$$

avec toujours $\beta = H(\vec{v})$; cette expression se simplifie pour donner

$$\tilde{H}(\theta_1,\theta_2,\theta_3) = 8\beta\cos\theta_1\cos\theta_2\cos\theta_3$$

A) Le solide parfait

On obtient immédiatement

$$\hat{n}(t) = \frac{1}{(2\pi)^3}\int_{-\pi}^{+\pi} d\theta_1 \int_{-\pi}^{+\pi} d\theta_2 \int_{-\pi}^{+\pi} d\theta_3 \exp(-8\beta it\cos\theta_1\cos\theta_2\cos\theta_3)$$

Cette expression peut se simplifier en utilisant les formules classiques rappelées dans l'appendice (A.VI) :

$$\hat{n}(t) = \frac{1}{(2\pi)^2}\int_{-\pi}^{+\pi} d\theta_1 \int_{-\pi}^{+\pi} d\theta_2 \, J_o(8\beta t\cos\theta_1\cos\theta_2)$$

$$= \frac{1}{(2\pi)^2}\int_{-\pi}^{+\pi} d\theta_1 \int_{-\pi}^{+\pi} d\theta_2 \sum_{-\infty}^{+\infty} J_m^2(4\beta t\cos\theta_1)e^{2im\theta_2}$$

d'où en intégrant sur les θ_2

$$\hat{n}(t) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\pi}^{+\pi} J_o^2(4\beta t\cos\theta)d\theta$$

formule commode pour le calcul numérique dont on peut tirer toujours avec les formules de (A.VI) le développement déjà obtenu[28] :

$$\hat{n}(t) = \sum_{n=0}^{\infty} J_n^4(2\beta t)$$

Un développement en série de Taylor de $\hat{n}(t)$ donne l'expression intégrale des moments :

$$\lambda_n = \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{-\pi}^{+\pi} d\theta_1 \int_{-\pi}^{+\pi} d\theta_2 \int_{-\pi}^{+\pi} d\theta_3 \{8\beta \cos\theta_1 \cos\theta_2 \cos\theta_3\}^n = (8\beta)^n \left(\frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{+\pi} \cos^n\theta d\theta\right)^3$$

d'où

$$\lambda_{2n+1} = 0$$

$$\lambda_{2n} = (8\beta)^{2n} \left(\frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{\Gamma(n+\frac{1}{2})}{\Gamma(n+1)}\right)^3 = \beta^{2n} \left[2^n \frac{1.3\ldots(2n-1)}{n!}\right]^3$$

B) <u>Le solide coupé par le plan (1,0,0)</u>

Le vecteur $\vec{A}$ est l'arête $\vec{a}_1$ du cube

$$2\delta\hat{n}(t) = -\frac{1}{(2\pi)^3} \int_{-\pi}^{+\pi} d\theta_1 \int_{-\pi}^{+\pi} d\theta_2 \int_{-\pi}^{+\pi} d\theta_3 \{\exp(-8\beta it \cos\theta_1 \cos\theta_2 \cos\theta_3)\} \times \{2\pi\dot{\delta}(2\theta_1) - 1\}$$

Les intégrales associées aux deux masses δ définies par $\dot{\delta}(2\theta)$ sont égales, d'où :

$$2\delta\hat{n}(t) = \hat{n}(t) - \frac{1}{(2\pi)^2} \int_{-\pi}^{+\pi} d\theta_2 \int_{-\pi}^{+\pi} d\theta_3 \exp(-8\beta it \cos\theta_2 \cos\theta_3)$$

et Cf. (A,VI).

$$2\delta\hat{n}(t) = \hat{n}(t) - J_o^2(4\beta t)$$

et les moments correspondants :

$$\delta\lambda_{2n+1} = 0$$

$$2\delta\lambda_{2n} = \lambda_{2n} - (8\beta)^{2n}\left[\frac{1}{\sqrt{\pi}}\frac{\Gamma(n+\frac{1}{2})}{\Gamma(n+1)}\right]^2 = \lambda_{2n} - \beta^{2n}\left[2^{2n}\,\frac{1.3\ldots(2n-1)}{n!}\right]^2$$

C) Le solide coupé par le plan (1,1,0)

Le vecteur $\vec{A}$ est maintenant égal $a_1 + a_2$ d'où :

$$2\delta\hat{n}(t) = \frac{1}{(2\pi)^3}\int_{-\pi}^{+\pi} d\theta_1 \int_{-\pi}^{+\pi} d\theta_2 \int_{-\pi}^{+\pi} d\theta_3 \{\exp(-8\beta it\cos\theta_1\cos\theta_2\cos\theta_3)\} \times$$

$$\times \{2\pi\dot{\delta}(2(\theta_1+\theta_2) - 1\}$$

La présence d'un facteur 2 dans l'argument de $\dot{\delta}$ introduit un facteur $\frac{1}{2}$ devant l'intégrale ; de plus $\dot{\delta}$ impose à θ_1 et θ_2 l'une des relations $\theta_1 + \theta_2 = K\pi$ (K entier) qui n'a de solutions dans l'intervalle d'intégration que pour K = 0 et K = ± 1 ; de plus θ_1 et θ_2 sont tous deux dans l'intervalle $\{-\pi,0\}$ si K = -1 et $\{0,\pi\}$ si K = +1 ; les contributions de ces deux domaines sont égales pour des raisons de symétrie évidentes ; en les regroupant, on trouve :

$$2\delta\hat{n}(t) = \hat{n}(t) - \frac{1}{(2\pi)^2}\int_{-\pi}^{+\pi} d\theta_1 \int_{-\pi}^{+\pi} d\theta_3 \exp(-8\beta it\cos^2\theta_1\cos\theta_3)$$

L'intégrale double se ramène à une intégrale simple (A,VI)

$$2\delta\hat{n}(t) = \hat{n}(t) - \frac{1}{2\pi}\int_{-\pi}^{+\pi} d\theta\ J_o(8\beta t\cos^2\theta)$$

d'où l'expression des moments

$$\delta\lambda_{2n+1} = 0$$

$$2\delta\lambda_{2n} = \lambda_{2n} - \beta^{2n}\,2^{3n}\,\frac{1.3\ldots(2n-1)}{n!}\,\frac{1.3\ldots(4n-1)}{(2n)!}$$

o o
o

III. BANDE s ET RESEAU CUBIQUE A FACES CENTREES

Comme nous l'avons déjà signalé, le plan (1,1,0) est le premier exemple que nous rencontrons de surface d'ordre 2. Ce cas mis à part, la situation est très analogue à celle du paragraphe précédent et nous nous bornerons le plus souvent à indiquer les résultats.

En prenant pour axes les côtés du cube, nous trouvons :

$$\tilde{H}(\theta_1,\theta_2,\theta_3) = 2\beta\{\cos(\theta_1+\theta_2)\cos(\theta_1-\theta_2) + \cos(\theta_2+\theta_3)\cos(\theta_2-\theta_3) + \cos(\theta_3+\theta_1)\cos(\theta_3-\theta_1)\}$$

soit

$$\tilde{H}(\theta_1,\theta_2,\theta_3) = 4\beta\{\cos\theta_1\cos\theta_2 + \cos\theta_2\cos\theta_3 + \cos\theta_3\cos\theta_1\}$$

A) Le solide parfait

$$\hat{n}(t) = \frac{1}{(2\pi)^3}\int_{-\pi}^{+\pi} d\theta_1 \int_{-\pi}^{+\pi} d\theta_2 \int_{-\pi}^{+\pi} d\theta_3 \exp\{-4\beta it(\cos\theta_1\cos\theta_2 + \cos\theta_2\cos\theta_3 + \cos\theta_3\cos\theta_1\}$$

d'où

$$\lambda_n = \beta^n 2^n n! \sum \frac{\{1.3...(2p-1)\}\{1.3...(2q-1)\}\{1.3...(2r-1)\}}{(n-2p)!(n-2q)!(n-2r)!p!q!r!}$$

La sommation étant étendue à tous les triplets (p,q,r) d'entiers positifs ou nuls tels que

$$p+q+r = n \; ; \quad 0 \leq 2p \leq n \; , \quad 0 \leq 2q \leq n \; , \quad 0 \leq 2r \leq n$$

B) Le solide coupé par le plan (1,0,0)

$\vec{A} = \vec{a}_1$

$$2\delta\hat{n}(t) = \hat{n}(t) - \frac{1}{(2\pi)^2} \int_{-\pi}^{+\pi} d\theta_2 \int_{-\pi}^{+\pi} d\theta_3 \exp\{-4\beta it(\cos\theta_2+\cos\theta_3+\cos\theta_2\cos\theta_3$$

$$2\delta\lambda_n = \lambda_n - \gamma^n 2^n n! \sum \frac{2^{n-p-1} \; 1.3\ldots(2p-1) \;\; 1.3\ldots(2q-1)}{(n-2p)!(n-2q)!(2p+2q-n)!p!q!}$$

La sommation portant sur tous les couples d'entiers tels que :

$$0 \leq 2p \leq n \qquad 0 \leq 2q \leq n \qquad n \leq 2(p+q)$$

C) Le solide coupé par le plan (1,1,0)

$\vec{A} = \vec{a}_1 + \vec{a}_2$; l'ordre r de la surface est égal à 2. La formule (II,18) donne

$$\delta\hat{n}(t) = \hat{n}(t) + \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{-\pi}^{+\pi} d\theta_1 \int_{-\pi}^{+\pi} d\theta_2 \int_{-\pi}^{+\pi} d\theta_3 \cos(\theta_1+\theta_2)$$

$$\exp\{-4\beta it(\cos\theta_1\cos\theta_2+\cos\theta_2\cos\theta_3+\cos\theta_3\cos\theta_1)\} + \ldots$$

$$\ldots - \frac{1}{2} \frac{1}{(2\pi)^2} \int_{-\pi}^{+\pi} d\theta_1 \int_{-\pi}^{+\pi} d\theta_3 \Big[\exp -4\beta it(\cos^2\theta_1+2\cos\theta_1\cos\theta_3)$$

$$+ \exp\{4\beta it\cos^2\theta_1\}\Big]$$

o o
o

DEUXIEME PARTIE

FORMES ASYMPTOTIQUES ET SINGULARITES DE VAN HOVE

Dans les cas accessibles à notre analyse, nous observerons pour les grandes valeurs de $|t|$ un comportement en $|t|^{-3/2}$ de $\hat{n}(t)$ et $|t|^{-1}$ de $\delta\hat{n}(t)$ qui ne sera donc pas absolument intégrable. Ces ordres de décroissance sont trop faibles pour que l'inversion de Fourier puisse se faire numériquement dans de bonnes conditions. Par contre, en retranchant de $\hat{n}(t)$ et de $\delta\hat{n}(t)$ un nombre convenable de termes de leurs développements asymptotiques respectifs, on peut obtenir des fonctions ayant un ordre de décroissance arbitrairement prescrit, et retrouver une situation favorable au calcul numérique. Les images de Fourier des divers termes soustraits figurant dans les tables, en leur ajoutant les résultats des intégrations numériques précédentes on reconstituera $n(E)$ et $\delta n(E)$, dont les singularités de Van Hove seront décrites par l'image de Fourier du terme principal du développement correspondant.

Pour une bande s ou p dans un réseau cubique simple parfait ou coupé par un plan de symétrie les développements classiques des fonctions de Bessel conduisent à des résultats exposés au § I. Au § II est envisagé une adaptation de la méthode de la phase stationnaire dont l'emploi est suggéré par des expressions intégrales obtenues pour $\hat{n}(t)$ et $\delta\hat{n}(t)$; des conditions de validité assez restrictives nous limiteront à l'étude d'une bande s ; on donnera en exemple les cas d'un réseau cubique simple coupé par un plan (1,1,1) et d'un réseau cubique centré parfait ou coupé par un plan de symétrie. Le § III donnera quelques conséquences des résultats précédents.

o o
o

I. LE RESEAU CUBIQUE SIMPLE (PLANS DE SYMETRIE)

Les résultats de ce paragraphe dérivent immédiatement des formules établies dans l'appendice (A,VII) en attribuant des valeurs convenables aux paramètres qui y figurent.

Les singularités de Van Hove que l'on obtient, tant pour une bande s que pour une bande p, sont toutes d'un des types répertoriés sur la figure (9) : discontinuités infinies de la pente, sauts finis ou singularités logarithmiques pour la fonction. Nous n'expliciterons pas le cas de la bande p : la position des singularités et leur détail (signe et intensité des sauts, etc...) dépendant du signe relatif de plusieurs fonctions linéaires des intégrales de résonance et exigeant l'étude de trop nombreux cas particuliers en l'absence d'hypothèses physiques sur ces intégrales.

A) Le cristal parfait (Cf. III Rem.1)

Pour une bande s, $\hat{n}(t) = J_o^3(2\beta t)$

En posant $a = b = 2\beta$ dans (A,VII,2) et (A,VII,3) il vient :

$$\hat{n}(t) \simeq |2\pi\beta t|^{-3/2}\left[\frac{3}{2}(\cos 2\beta t - \varepsilon(t)\sin 2\beta t) - \frac{1}{2}(\cos 6\beta t + \varepsilon(t)\sin 6\beta t)\right]$$

$$n(E) \simeq -\frac{1}{6\pi^2|\beta|^{3/2}}\left\{\frac{3}{2}|E+2\beta|^{\frac{1}{2}}Y(E+2\beta) + \frac{3}{2}|E-2\beta|^{\frac{1}{2}}Y(2\beta-E) + \ldots\right.$$
$$\left. - \frac{1}{2}|E+6\beta|^{\frac{1}{2}}Y(-E-6\beta) - \frac{1}{2}|E-6\beta|^{\frac{1}{2}}Y(E-6\beta)\right]$$

avec les notations de (A,VII), compte tenu de ce que physiquement $\beta < 0$.

B) Le cristal coupé par un plan de symétrie

1°) Le plan (1,0,0) (Cf.III Rem.1)

$$2\delta\hat{n}(t) - \hat{n}(t) = - J_o^2(2\beta t)\cos 2\beta t$$

En posant a = b = c = 2β dans (A,III,1,1) et (A,III,1,4) il vient :

$$2\delta\hat{n}(t) - \hat{n}(t) \simeq \frac{-1}{4\pi|\beta t|}\left[2\cos 2\beta t - \varepsilon(t)\sin 2\beta t - \varepsilon(t)\sin 6\beta t\right]$$

et

$$2\delta n(E) - n(E) \simeq \frac{1}{8\pi^2|\beta|}\left[2\log|E^2-4\beta^2| - \pi\chi(2\beta;E) - \pi\chi(6\beta;E)\right]$$

les sauts finis pour E = ± 2β sont masqués par les singularités logarithmiques.

2°) Le plan (1,1,0)

$$2\delta\hat{n}(t) - \hat{n}(t) = - J_o(2\beta t)\, J_o(4\beta t)$$

En posant a = 2β, b = 4β, c = 0 dans (A,VII,1) et (A,VII,4) il vient :

$$2\delta\hat{n}(t) - \hat{n}(t) \simeq \frac{-1}{4\pi\sqrt{2}|\beta t|}\left[2\cos 2\beta t - 2\varepsilon(t)\sin 6\beta t\right]$$

et

$$2\delta n(E) - n(E) \simeq \frac{1}{8\pi^2\sqrt{2}|\beta|}\left[2\mathrm{Log}|E^2-4\beta^2| - 2\pi\chi(6\beta;E)\right]$$

On trouvera sur la figure 10 des diagrammes indiquant la forme et les positions relatives des singularités obtenues dans ce paragraphe.

° °
°

II. UNE METHODE DE DEVELOPPEMENTS ASYMPTOTIQUES

A) Généralités

Nous avons obtenu au chapitre II, pour un état atomique dégénéré d'ordre g :

$$\hat{n}(t) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{-\pi}^{+\pi} d\theta_1 \int_{-\pi}^{+\pi} d\theta_2 \int_{-\pi}^{+\pi} d\theta_3 \sum_{1}^{g} e^{-itX_j(\theta_1,\theta_2,\theta_3)}$$

et une expression analogue faisant intervenir des intégrales doubles pour $2\delta\hat{n}(t) - \hat{n}(t)$ dans le cas où la surface est un plan de symétrie.

Pour g = 1 $X_1(\theta_1,\theta_2,\theta_3) = H(\theta_1,\theta_2,\theta_3)$; pour g > 1 $X_j(\theta_1,\theta_2,\theta_3)$ est racine du polynôme caractéristique de H :

$$P(X) = \text{dét}\{X - H(\theta_1,\theta_2,\theta_3)\}$$

Lorsque g = 1 ou lorsque $H(\theta_1,\theta_2,\theta_3)$ est diagonal, $X_j(\theta_1,\theta_2,\theta_3)$ est une fonction analytique de ses arguments ; si ses points critiques sont réguliers, c'est-à-dire si les points pour lesquels $\nabla X_j = 0$ sont isolés et si les formes quadratiques tangentes en ces points sont non dégénérées, la méthode de la phase stationnaire à plusieurs variables telle qu'elle est décrite dans [29] et rappelée dans l'appendice (A,VIII) fournira les développements souhaités. Mais pour g > 1, $X_j(\theta_1,\theta_2,\theta_3)$ présente de nouveaux points critiques où ∇X_j ne sera pas défini : ce sont les points de branchements pour lesquels l'équation P(X) = 0 a des racines multiples ; cette situation se rencontre dans le calcul de $2\delta\hat{n}(t) - \hat{n}(t)$ déjà pour une bande s et une surface simple qui n'est pas plan de symétrie (Cf.Ch.I § III). La méthode de la phase stationnaire doit alors être étendue à ce nouveau type de points critiques ; c'est ce que nous avons fait dans l'appendice (A,VIII).

Dans la section B de ce paragraphe nous donnons des règles pratiques permettant d'obtenir le terme principal des développements asymptotiques dans les divers cas, ainsi que les images de Fourier correspondantes.

Dans la section C nous appliquons ces règles à l'étude d'une bande s dans un réseau cubique simple coupé par un plan (1,1,1) et dans un réseau cubique centré parfait ou coupé par un plan de symétrie. Notons enfin que pour g > 1, la détermination des points critiques pour lesquels la phase est stationnaire s'effectuera en éliminant X entre P(X) = 0 et les 3 polynômes déduits de P en dérivant ses coefficients successivement par rapport à $\theta_1,\theta_2,\theta_3$; les points cherchés sont les solutions communes aux trois résultants ainsi obtenus ; ceux-ci étant de degré g tant par rapport aux coefficients de P que par rapport à leurs dérivées il n'y a aucun espoir d'obtenir les points critiques autrement que numériquement, nous devrons donc nous limiter à l'étude d'une bande (s).

B) Règles pratiques

Nous résumons ici les résultats de l'appendice A,VIII relatifs au développement asymptotique de

$$f(t) = \frac{1}{(2\pi)^n} \int_{(n)} e^{-itX((\theta_i))}\, d((\theta_i)) \qquad n = 2 \text{ ou } 3$$

en nous limitant à la détermination du terme principal et de son image de Fourier.

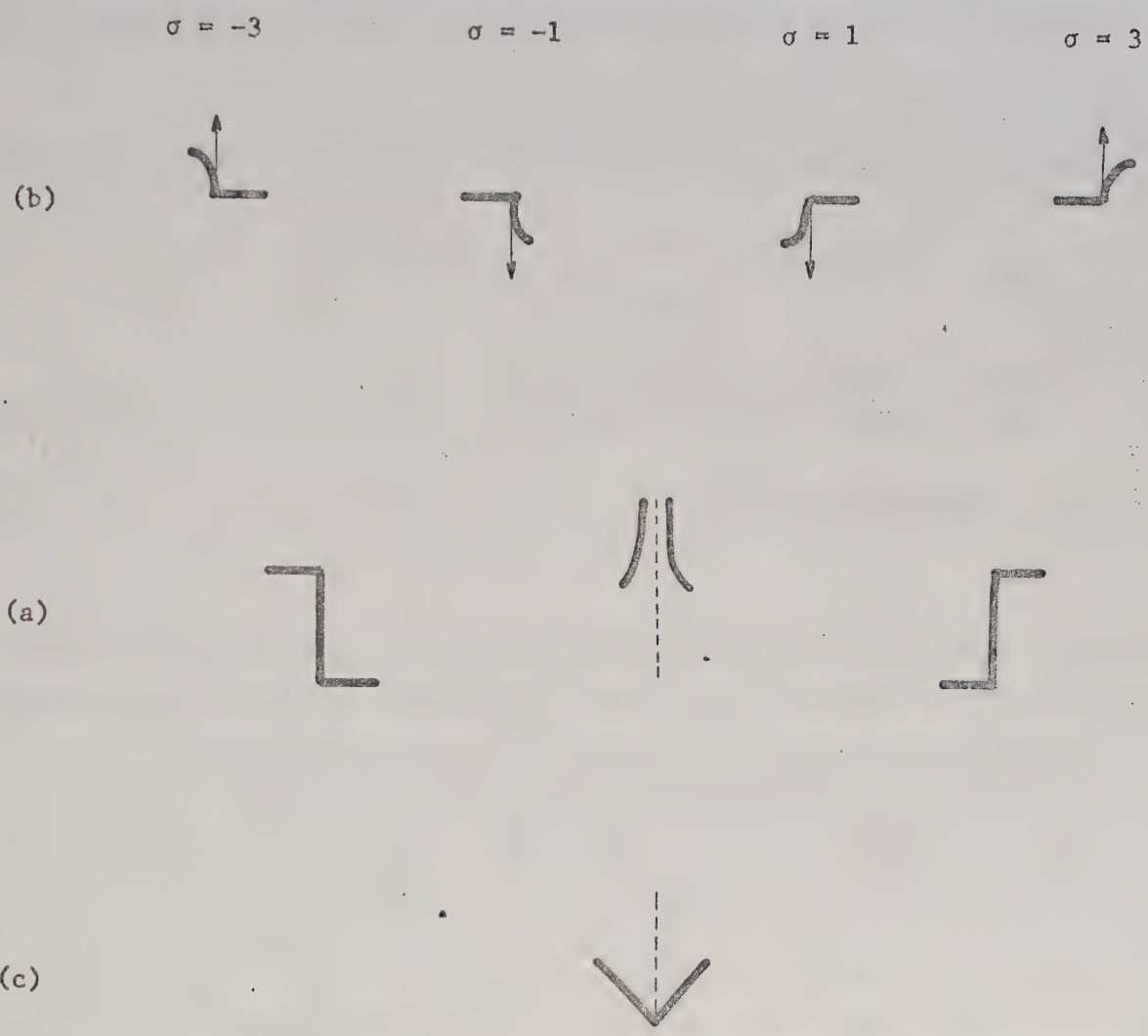
1°) Si $\hat{f}((\theta_i^c);t)$ est la contribution du point critique (θ_i^c) au développement asymptotique de $\hat{f}(t)$, et si $f((0_i^c),E)$ est son image de Fourier

$$\hat{f}(t) \simeq \sum_{(0_i^c)} \hat{f}((0_i^c);t)$$

$$f(E) \simeq \sum_{(0_i^c)} f((\theta_i^c);E)$$

les sommations étant étendues à tous les points critiques (supposés réguliers) et les équivalences étant modulo respectivement une fonction à décroissance rapide en t et une fonction indéfiniment différentiable en E.

Figure 9 - Singularités de Van Hove associées à un point critique analytique dans la phase d'une intégrale double (a) ou triple (b) en fonction de la trace σ de la forme quadratique tangente.
En (c) singularité associée à un branchement dans la phase d'une intégrale double.



2°) Si $X((\theta_i))$ est analytique au point critique (θ_i^c), sa série de Taylor s'écrit, au prix d'une éventuelle transformation orthogonale ramenant la forme quadratique tangente à ses axes principaux, par :

$$X((\theta_i)) = E_o + \sum_1^n \varepsilon_i a_i h_i^2 + \ldots$$

avec $\varepsilon_i^2 = 1$, $a_i > 0$.

Si l'on pose $\sigma = \sum_1^n \varepsilon_i$ les termes principaux de $\hat{f}((\theta_i^c),t)$ et de $f((\theta_i^c);E)$ sont donnés par :

- dans le cas d'une intégrale double (n = 2)

$$\hat{f}((\theta_i^c);t) \simeq \frac{e^{-iE_o t}}{4\pi\sqrt{a_1 a_2}} \frac{\cos\frac{\pi}{4}\sigma - i\varepsilon(t)\sin\frac{\pi}{4}\sigma}{|t|}$$

$$f((\theta_i^c);E) \simeq -\frac{1}{8\pi^2\sqrt{a_1 a_2}}\left[(2\mathrm{Log}|E-E_o|+C)\cos\tfrac{\pi}{4}\sigma - \pi\varepsilon(E-E_o)\sin\tfrac{\pi}{4}\sigma\right]$$

σ ne prenant que les valeurs -2, 0, 2 (Cf.Fig. 9a).

- dans le cas d'une intégrale triple (n = 3) (Cf. Fig. 9b)

$$\hat{f}((\theta_i^c);t) \simeq \frac{e^{-iE_o t}}{8\pi^{3/2}\sqrt{a_1 a_2 a_3}} \frac{\cos\frac{\pi}{4}\sigma - i\varepsilon(t)\sin\frac{\pi}{4}\sigma}{|t|^{3/2}}$$

$$f((\theta_i^c);E) \simeq -\frac{|E-E_o|^{1/2}}{12\pi^2\sqrt{a_1 a_2 a_3}}\left[Y(E_o-E)\cos\tfrac{\pi}{4}(\sigma-1) + Y(E-E_o)\cos\tfrac{\pi}{4}(\sigma+1)\right]$$

Remarquons que la forme de la singularité de Van Hove ne dépend que de σ ce qui est en accord avec la théorie de Morse, si l'on remarque que σ est relié à l'indice i de la forme quadratique tangente par $\sigma = n-2i$; l'"intensité" de la singularité ne dépend que du module du déterminant Δ de la forme ; σ et Δ sont bien entendu des invariants dans un changement de base.

3°) Si $X((\theta_i))$ présente un branchement d'ordre 2 en (θ_i^c) ou plus précisément, si l'on a :

$$X(\theta_1,\theta_2) = \sqrt{Z(\theta_1,\theta_2)}$$

$$Z(\theta_1^c,\theta_2^c) = \nabla Z(\theta_1^c,\theta_2^c) = 0$$

on a, en introduisant la forme quadratique tangente à Z avec les mêmes notations que précédemment ($\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = +1$) (Cf. Fig. 9c)

$$\hat{f}((\theta_i^c;t) \simeq \frac{-1}{2\pi\sqrt{a_1 a_2}} \frac{1}{t^2}$$

$$f((\theta_i^c;E) \simeq \frac{|E|}{2\sqrt{a_1 a_2}}$$

Les résultats du chapitre I montrent qu'une singularité de ce type existera pour une bande s dès que la surface n'est plus un plan de symétrie.

C) Applications

1°) Bande s et plan (1,1,1) du cubique simple

Les formules (I,24) et (I,31) deviennent :

$$2\delta\hat{n}(t) - \hat{n}(t) = -\frac{1}{8\pi^3}\iint e^{-itX(\theta_1,\theta_2)} d\theta_1 d\theta_2 - \frac{1}{8\pi^3}\iint e^{itX(\theta_1,\theta_2)} d\theta_1 d\theta_2$$

avec $X = 2\beta\sqrt{Z}$ et :

$$Z(\theta_1,\theta_2) = |S_1|^2 = 3 + 2\cos\theta_1 + 2\cos\theta_2 + 2\cos(\theta_1-\theta_2)$$

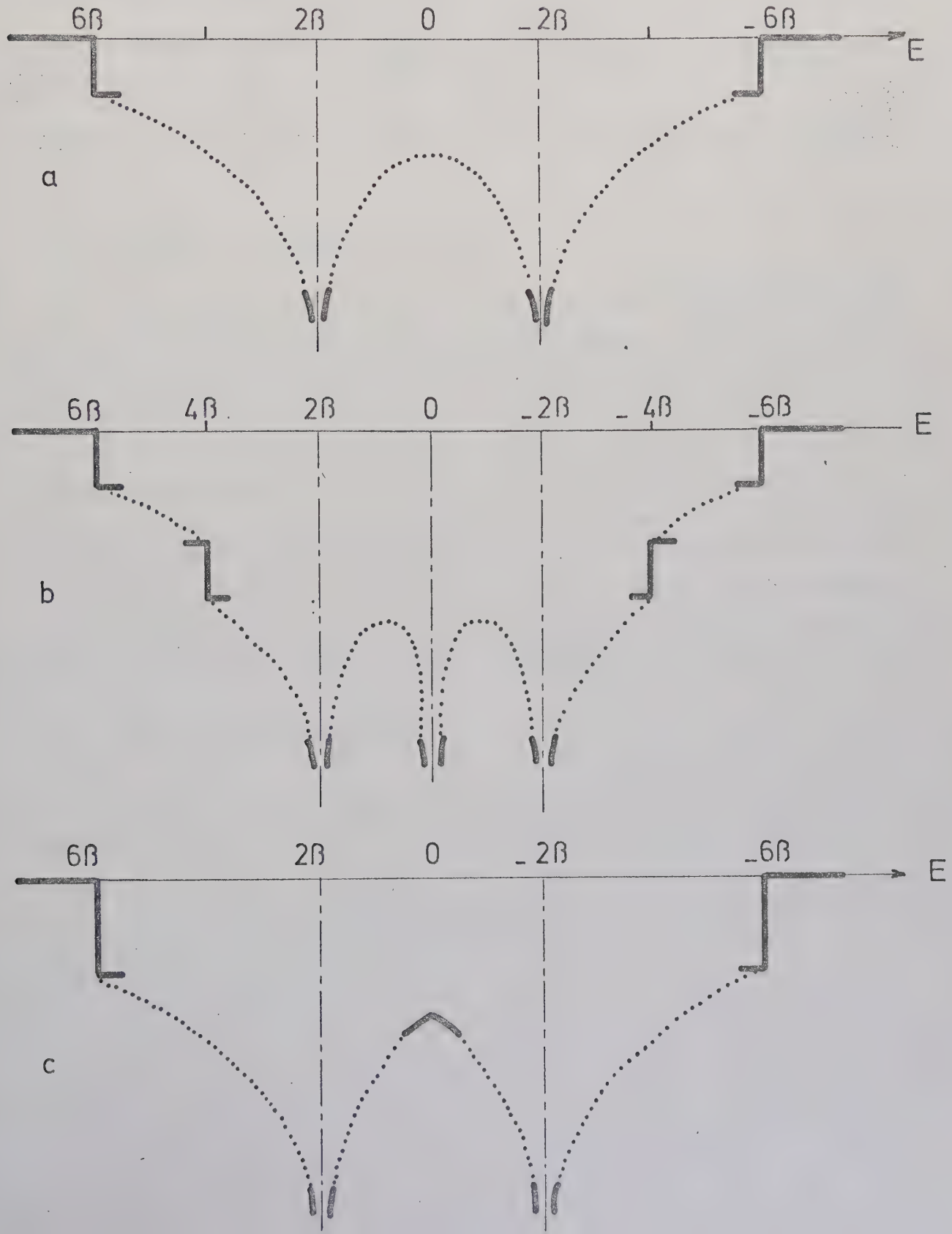
X a quatre points critiques analytiques, et deux points de branchement que nous décrivons dans le tableau ci-dessous :

θ_1	θ_2	E_o	a_1	a_2	σ
0	0	6β	$\lvert\beta\rvert$	$\frac{\lvert\beta\rvert}{3}$	2
0	π	2β	$\lvert\beta\rvert$	$\lvert\beta\rvert$	0
π	0				
π	π				
$\frac{2\pi}{3}$	$\frac{2\pi}{3}$	0	$4\beta^2$	$3\beta^2$	
$\frac{2\pi}{3}$	$\frac{2\pi}{3}$				

Figure 10 - Singularités de Van Hove de $2\,\delta n(E) - n(E)$ pour une bande s dans un réseau cubique simple.

a) plan $(1^*,0,0)$ sans dérive; b) (1,0,0) avec dérive; c) plan (1,1,1) sans dérive.

Les ordonnées relatives des singularités sont arbitraires.



Le comportement de la première intégrale s'en déduit par les formules de B ; celui de la seconde s'obtient en changeant X en -X ce qui revient à changer E_o en $-E_o$ et σ en $-\sigma$ pour les points critiques analytiques. D'où (Cf. Fig. 10c) :

$$2\delta\hat{n}(t) - \hat{n}(t) \simeq -\frac{3\cos 2\beta t}{4\pi|\beta t|} + \frac{\sqrt{3}\varepsilon(t)\sin 6\beta t}{4\pi|\beta t|} + \frac{1}{2\pi\sqrt{3}\beta^2 t^2}$$

et

$$2\delta n(E) - n(E) \simeq \frac{3}{8\pi^2|\beta|}\{\mathrm{Log}|E^2-4\beta^2|+C - \frac{\sqrt{3}}{8\pi|\beta|}\chi(6\beta;E) - \frac{|E|}{2\sqrt{3}\beta^2}$$

2°) La bande s du cubique centré

Les points critiques intervenant dans l'étude de ce réseau se regroupent en lignes critiques qui peuvent éventuellement se croiser ; ils échappent donc à l'analyse des paragraphes précédents. En introduisant une interaction entre seconds voisins on peut restaurer la situation favorable où tous ces points sont réguliers ; cette remarque vaut aussi pour le réseau cubique à faces centrées. Nous ne reproduirons pas le détail de la résolution des équations trigonométriques élémentaires déterminant les points critiques ; nous nous bornerons à indiquer le nombre N de points de chaque type et leurs caractéristiques. La traduction géométrique de ces résultats est indiquée sur les diagrammes de la figure 11.

a) Le solide parfait

Si β' est l'intégrale de résonance entre seconds voisins, posons $\mu = \frac{\beta'}{\beta}$; on a $0 < \mu < 1$ (physiquement $\mu \ll 1$) et :

$$H(\theta_1,\theta_2,\theta_3) = 8\beta\{\cos\theta_1\cos\theta_2\cos\theta_3 + \frac{\mu}{4}(\cos 2\theta_1+\cos 2\theta_2+\cos 2\theta_3)\}$$

d'où le tableau :

N	E_o	a_1	a_2	a_3	σ
4	$8\beta(1+\frac{3\mu}{4})$	$4\lvert\beta\rvert(1+\mu)$	$4\lvert\beta\rvert(1+\mu)$	$4\lvert\beta\rvert(1+\mu)$	3
24	$-2\beta\mu$	$4\lvert\beta\rvert\mu$	$4\lvert\beta\rvert\mu$	$4\lvert\beta\rvert\frac{1-\mu^2}{2\mu}$	1
32	$-2\beta(3\mu-2\mu^3)$	$8\lvert\beta\rvert(\mu-\mu^3)$	$8\lvert\beta\rvert(\mu-\mu^3)$	$8\lvert\beta\rvert(\mu-\mu^3)$	-1
8	$-6\beta\mu$	$4\lvert\beta\rvert\mu$	$4\lvert\beta\rvert\mu$	$4\lvert\beta\rvert\mu$	-3
4	$8\beta(-1+\frac{3\mu}{4})$	$4\lvert\beta\rvert(1-\mu)$	$4\lvert\beta\rvert(1-\mu)$	$4\lvert\beta\rvert(1-\mu)$	-3

Nous avons représenté sur la figure 11a le déplacement des points critiques en fonction de μ pour $0 < \mu < 1$; on voit en particulier que les lignes critiques du cas $\mu = 0$ proviennent de la condensation de 24 + 32 + 8 = 64 points critiques ; la somme des coefficients de même ordre des développements correspondants tend vers l'infini lorsque μ tend vers 0, ce qui interdit d'étudier le cas $\mu = 0$ par un passage à la limite.

b) Le solide coupé par un plan de symétrie

La considération des interactions entre seconds voisins augmente l'ordre de la surface et fait apparaître des singularités de Van Hove supplémentaires dont l'intensité tend vers zéro avec μ; nous ne tiendrons pas compte de ces singularités, ce qui revient à utiliser les formules avec r = 1, et nous ne les représenterons pas sur les diagrammes qui ne sont donc exacts qu'à la limite des très faibles μ.

Plan 1,0,0

$$2\delta\hat{n}(t) - \hat{n}(t) = -\frac{1}{4\pi^2}\int_{-\pi}^{+\pi} d\theta_1 \int_{-\pi}^{+\pi} d\theta_2 \frac{1}{2}\sum_{\varepsilon} e^{-itH_\varepsilon}$$

avec

$$H_\varepsilon = 8\beta\{\varepsilon \cos\theta_1\cos\theta_2 + \frac{\mu}{4}(1+\cos 2\theta_1+\cos 2\theta_2)\} \quad \varepsilon^2 = 1$$

d'où :

Figure 11 - Singularités de Van Hove pour une bande s dans un réseau cubique centré avec intéractions entre premiers et seconds voisins.

a) position des singularités en fonction du rapport μ des intégrales de résonance.

b) n(E) (cristal parfait).

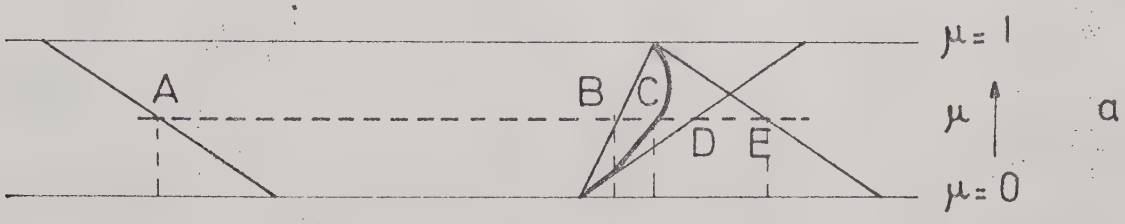
c) $2\,\delta n(E) - n(E)$ pour le cristal coupé par un plan (1,0,0).

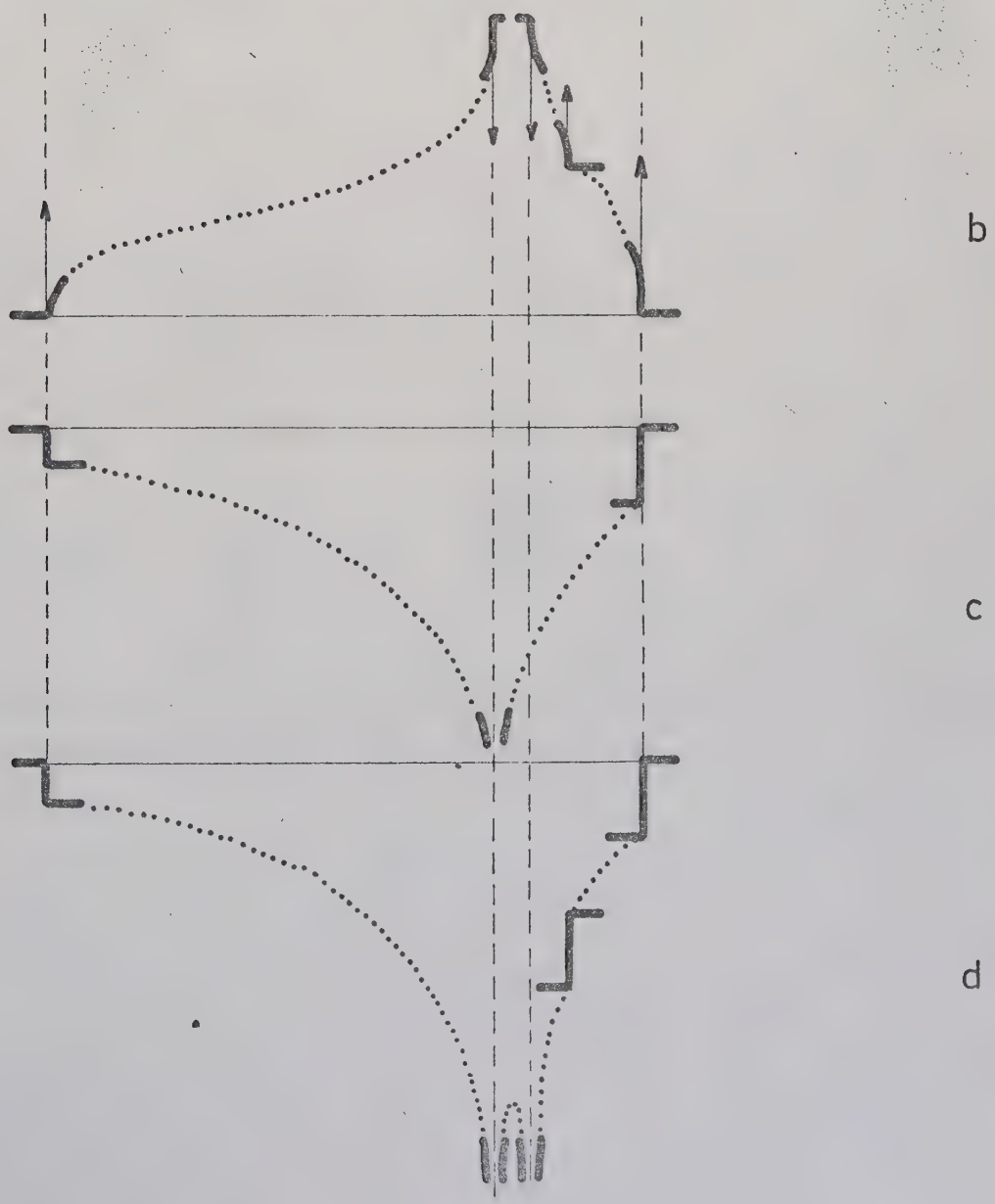
d) $2\,\delta n(E) - n(E)$ pour le cristal coupé par un plan (1,1,0).

Physiquement $o < \mu << 1$; on a pris $\mu = \frac{1}{2}$ pour la commodité du dessin; les ordonnées relatives des singularités sont arbitraires.

$A : 8\beta\,(1 + \frac{3\mu}{4})$ $\quad B : -2\beta\mu$ $\quad C : -2\beta\,(3\mu - 2\mu^3)$ $\quad D : -6\beta\mu$

$E : 8\beta\,(-1 + \frac{3\mu}{4})$





N	E_o	a_1	a_2	σ
4	$8\beta(1+\frac{3\mu}{4})$	$4\lvert\beta\rvert(1+\mu)$	$4\lvert\beta\rvert(1+\mu)$	2
8	$-2\beta\mu$	$4\lvert\beta\rvert\mu$	$4\lvert\beta\rvert\frac{1-\mu^2}{2\mu}$	0
4	$8\beta(-1+\frac{3\mu}{4})$	$4\lvert\beta\rvert(1-\mu)$	$4\lvert\beta\rvert(1-\mu)$	-2

Plan 1,1,0

$$2\delta\hat{n}(t) - \hat{n}(t) = -\frac{1}{4\pi^2}\int_{-\pi}^{+\pi} d\theta_1 \int_{-\pi}^{+\pi} d\theta_2 \frac{1}{2}\sum_{\varepsilon} e^{-itH_\varepsilon}$$

avec

$$H_\varepsilon = 8\gamma\{\varepsilon\cos^2\theta_1\cos\theta_2 + \frac{\mu}{4}(2\cos2\theta_1+\cos2\theta_2)\} \qquad \varepsilon^2 = 1$$

d'où :

N	E_o	a_1	a_2	σ
4	$8\beta(1+\frac{3\mu}{4})$	$8\lvert\beta\rvert(1+\mu)$	$4\lvert\beta\rvert(1+\mu)$	2
4	$-2\beta\mu$	$8\lvert\beta\rvert(1+\mu)$	$4\lvert\beta\rvert\mu$	0
4	$-2\beta\mu$	$8\lvert\beta\rvert(1-\mu)$	$4\lvert\beta\rvert\mu$	2
8	$-2\beta(3\mu-2\mu^3)$	$4\lvert\beta\rvert\mu(1-\mu^2)$	$16\lvert\beta\rvert\mu(1-\mu^2)$	0
8	$-6\beta\mu$	$8\lvert\beta\rvert\mu$	$4\lvert\beta\rvert\mu$	-2
4	$8\beta(-1+\frac{3\mu}{4})$	$8\lvert\mu\rvert(1-\mu)$	$4\lvert\beta\rvert(1-\mu)$	-2

La singularité logarithmique pour $E_o = -2\beta\mu$, $\sigma = 0$ masque le saut obtenu pour la même énergie et $\sigma = 2$.

o o
o

III. REMARQUES

1°) Nous avons effectué, à partir des formules du § I, un calcul à la machine de n(E) et δn(E) pour une bande s dans un réseau cubique simple parfait ou coupé par un plan (1,0,0), puis de l'énergie de cohésion et de la tension superficielle ; les résultats de ce calcul ont déjà été présentés dans la thèse de F.Cyrot (20) et sont reproduits sur les figures 12 et 13.

2°) Les développements asymptotiques précédemment établis peuvent être utilisés pour comparer les tension superficielles des plans (1,0,0), (1,1,0) et (1,1,1) du cubique simple pour une bande s très peu remplie (ou presque pleine). En désignant par a l'arête du cube fondamental, et par ρa^{-2} le nombre d'atome par unité de surface de chacun des trois plans (ρ vaut donc respectivement 1, $\frac{1}{\sqrt{2}}$ et $\frac{1}{\sqrt{3}}$), on obtient pour δn(E) (une surface, deux directions de spin) rapportée à l'unité de surface :

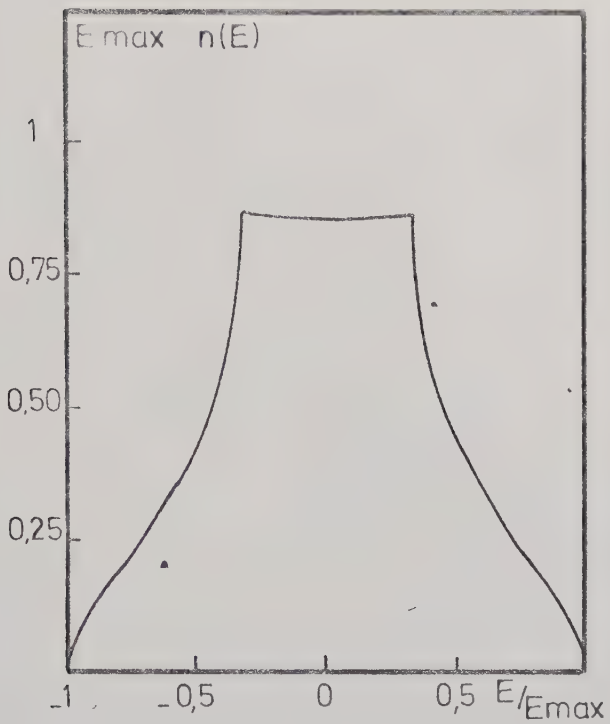
$$\delta n(E) = -\frac{1}{8\pi a^2|\beta|} + \rho \frac{(E-6\beta)^{\frac{1}{2}}}{12\pi^2 a^2 |\beta|^{3/2}} \qquad E \geq 6\beta$$

la formule (26) de l'introduction donne alors :

$$\gamma = \frac{(E-6\beta)^2}{16\pi a^2|\beta|} - \rho \frac{(E-6\beta)^{5/2}}{45\pi^2 a^2 |\beta|^{3/2}}$$

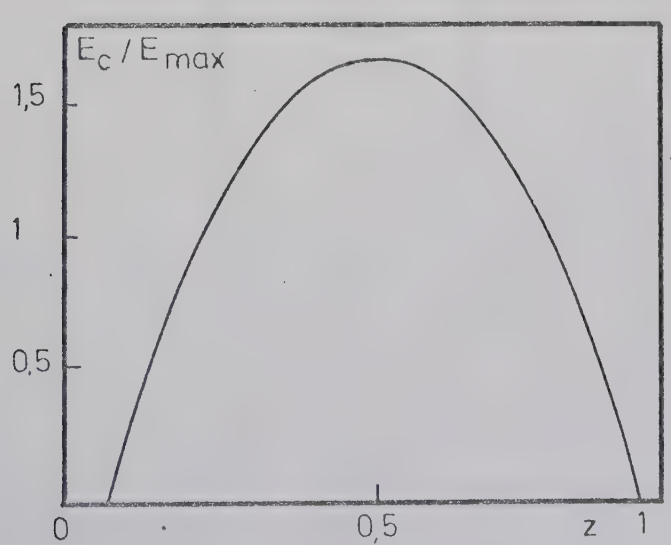
On a donc $\gamma_{100} < \gamma_{110} < \gamma_{111}$ ce qui est le seul point d'accord entre notre résultat et un modèle de liaisons coupées.

3°) L'étude des réseaux cubiques montre que les singularités de Van Hove liées à la surface s'introduisent à des énergies correspondant à des singularités du solide parfait. Ce résultat est clairement conséquence des propriétés de symétrie des plans considérés. En effet, pour un plan simple, les formules (I,24) et (I,31) entraînent que les singularités supplémentaires proviennent des points critiques de $S_o \pm 2S$ qui n'ont en général aucune raison de coïncider avec ceux de $S_o \pm 2S\cos\theta$ qui fournissent celles du solide parfait.

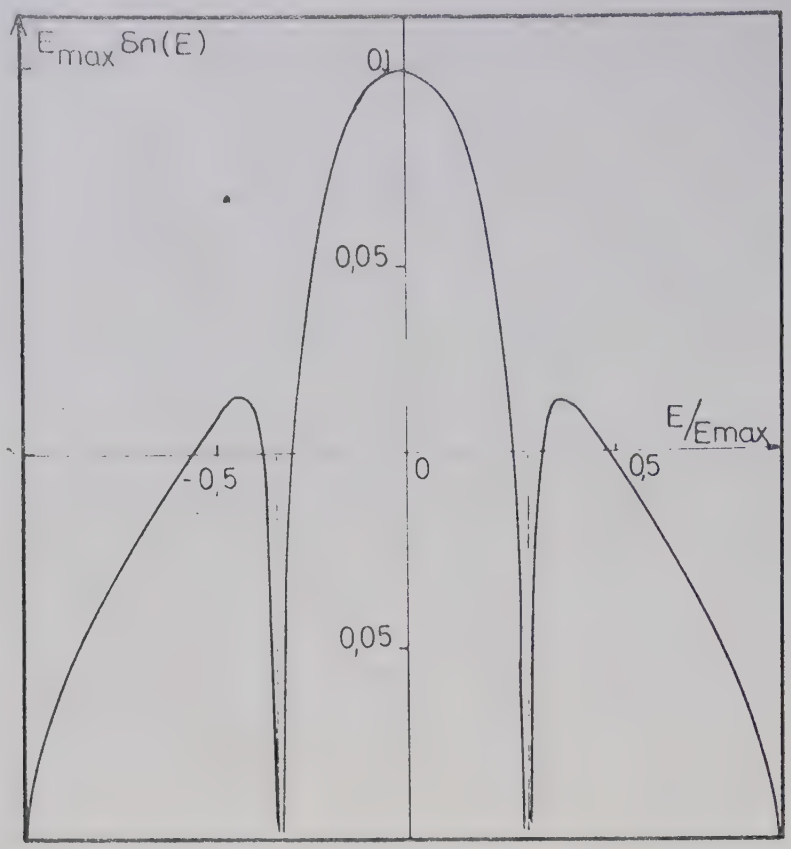


(a)

Fig.12 - Densité d'états de volume (a) et énergie de cohésion (b) pour un cristal cubique simple, bande s (calcul à la machine).

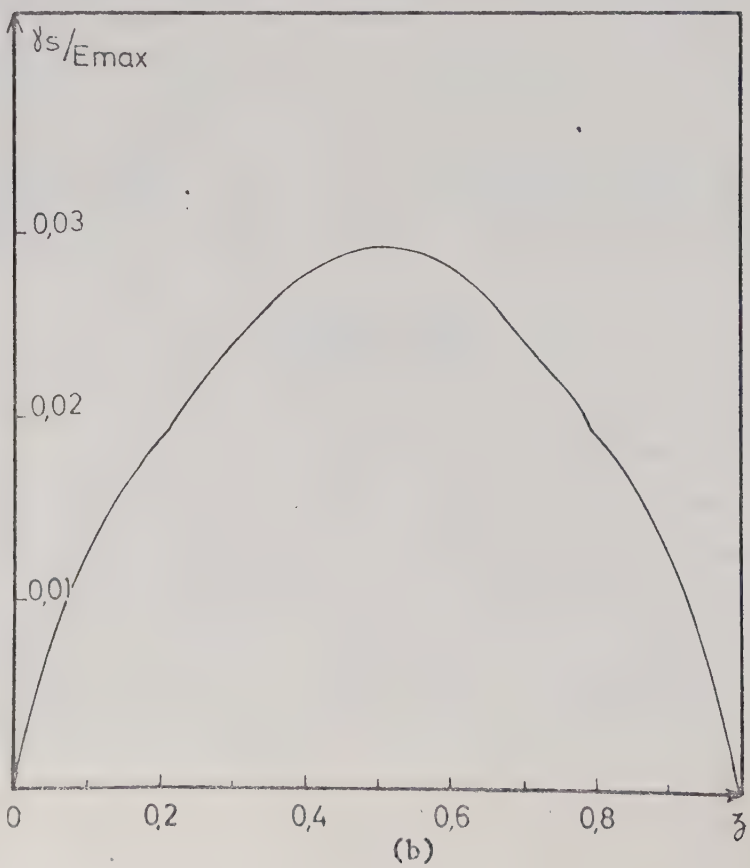


(b)



(a)

Fig.13 - Variation de densité d'états due à la surface (a) et tension superficielle (b) d'un cristal cubique simple, bande s. (calcul à la machine).



(b)

4°) La formule (I,33) montre que l'intégrale de dérive, négligée dans tout ce qui précède devant l'intégrale de résonance, peut introduire des singularités supplémentaires. Pour une bande s dans un réseau cubique simple coupé par le plan (1,0,0) il faut remplacer dans $2^{\delta}\hat{n}(t) - \hat{n}(t)$, $J_o^2(2\beta t)\cos 2\beta t$ par $J_o^2(2\beta t)(\cos 2\beta t + A)$ où A est la constante définie par :

$$A = \int_o^{\pi} \frac{2\nu_o(\nu_o+\cos\theta)}{1+2\nu_o\cos\theta+\nu_o^2}\, d\theta$$

Ce qui entraîne la présence d'une singularité logarithmique à l'origine et de sauts finis pour $E = \pm 4\beta$. (Cf. Fig. 10c).

° ° °

C H A P I T R E IV

INTRODUCTION

Les chapitres précédents montrent clairement que dans les cas d'intérêt physique on ne disposera guère que des premières valeurs des moments λ_n et $\delta\lambda_n$; on peut songer alors soit à reconstruire n(E) et δn(E), soit à obtenir des informations sur les propriétés intégrales de ces fonctions.

A) Reconstruction de n(E) et δn(E)

Les deux procédés les plus classiques sont :

1°) La détermination du développement de n(E) et δn(E) en polynômes orthogonaux, par exemple en utilisant des polynômes de Legendre après avoir effectué une similitude transformant en {-1,+1} le support de la bande. Les développements ainsi obtenus convergent en général très lentement[32].

2°) Le choix pour ces fonctions d'une forme a priori dépendant de paramètres que l'on ajuste de manière à reproduire les premiers moments. C'est le cas de la série d'Edgeworth utilisée par F.Cyrot[33] où l'on prend pour n(E) le produit d'une gaussienne par un polynôme et pour δn(E) la différence de deux telles expressions. Si ce procédé semble donner satisfaction, il soulève une objection de principe : l'ensemble des moments est déterminé entièrement par ses premiers éléments sans que l'on puisse apporter de justification à la forme de la dépendance ainsi mise en évidence ; de plus la bande prend une largeur infinie, contrairement aux hypothèses des liaisons fortes ; d'une manière équivalente les fonctions entières $\hat{n}(t)$ et $\delta\hat{n}(t)$ ne sont plus de type exponentiel.

B) Les propriétés intégrales de $n(E)$ et $\delta n(E)$

Plus précisément il s'agit d'obtenir des marges d'incertitudes sur les valeurs d'intégrales portant sur le produit de la densité d'états par des fonctions d'une classe donnée ; par exemple : le nombre d'états d'énergie inférieure à une énergie donnée, l'énergie de cohésion, la tension superficielle.

La solution de ce problème se trouve dans un travail de Tchebycheff justifié par Markoff et généralisé par Krein, qui repose sur des inégalités auxquelles sont attachés les noms des auteurs précités et que nous noterons inégalité T.M.K.

C'est le point de vue que nous adoptons dans ce chapitre où l'on trouvera : au § I l'exposé succint de la théorie des inégalités T.M.K. et au § II leur application aux problèmes qui nous occupent.

o o
o

I. LES INEGALITES DE TCHEBYCHEFF-MARKOV-KREIN

a) Le problème de Tchebycheff et Markov

Désignons par $\mathcal{M}^+ = \mathcal{M}^+(I)$ l'ensemble des mesures positives sur l'intervalle $I = \{a,b\}$ de la droite réelle, et par $V(\vec{\mu}) = V(\vec{\mu},I)$ le sous-ensemble de $\mathcal{M}^+$ formé des mesures ayant leurs n+1 premiers moments égaux à $\mu_o, \mu_1, \ldots, \mu_n$; on a posé $\vec{\mu} = (\mu_o, \mu_1, \ldots, \mu_n)$. Le problème posé par Tchebycheff et résolu par Markov s'énonce ainsi : étant donné une fonction $\Omega(t)$ positive et continue sur I et satisfaisant à d'autres conditions qui seront précisées en leur temps, trouver l'encadrement le meilleur possible pour l'intégrale

$$J(x) = \int_a^x \Omega(t)d\sigma(t) \qquad a \leq x \leq b$$

lorsque σ parcourt $V(\vec{\mu})$ (on a identifié la mesure σ à la fonction monotone croissante continue à droite qui définit sa représentation de Stieltjes).

La solution de ce problème repose sur les notions de masse maximale en x et de mesure canonique associée à x, qui seront précisées dans la section (b) du présent paragraphe. On montre qu'en général, à tout x de I correspond une mesure unique $\sigma_x \in V(\vec{\mu})$ à support fini contenant x, et baptisée mesure canonique associée à x, telle que :

$$\int_a^{x^-} \Omega(t)d\sigma_x(t) \leq J(x) \leq \int_a^{x^+} \Omega(t)d\sigma_x(t)$$

Nous développerons brièvement la détermination de σ_x dans la section (c). Le lecteur soucieux d'un exposé plus complet et justifié, le trouvera dans l'article de Krein[34] dont nous ne faisons qu'esquisser ici un résumé partiel.

b) Masse maximale et mesures canoniques

Introduisons d'abord la définition de l'indice d'un ensemble fini E de I ; ce sera la masse totale de la mesure obtenue en plaçant la masse 2 en tout point de E intérieur à I et la masse 1 aux extrémités de I dans le cas où elles appartiennent à E.

1°) Le cône des moments

Les ensembles $V(\vec{\mu})$ peuvent être représentés dans l'espace R^{n+1} par le point $P(\vec{\mu})$ de coordonnées $(\mu_o,\ldots,\mu_n)$. On démontre alors les résultats suivants :

l'ensemble des P correspondant aux éléments de $\mathcal{M}^+$ est le cône convexe fermé Γ ayant son sommet à l'origine et s'appuyant sur l'arc de courbe $Z_i(t) = t^i$, $o \leq i \leq n$, $a \leq t \leq b$.

l'ensemble $V(\vec{\mu})$ associé à un point $P(\vec{\mu})$ intérieur à Γ contient une infinité non dénombrable d'éléments ; celui associé à un point de la frontière de Γ ne contient qu'un élément d'ailleurs à support fini donc sans intérêt physique.

2°) La masse maximale

La masse que les éléments de $V(\mu)$ peuvent concentrer éventuellement en un point $x \in I$ reste inférieure à une valeur $\rho(x)$, dite masse maximale en x et qui varie continument avec x.

3°) Les mesures canoniques

Nous nous limitons maintenant à des points P intérieurs à Γ. Pour tout $x \in I$ il existe une mesure unique σ_x à support fini d'indice inférieur à n+2 et qui concentre la masse $\rho(x)$ au point x ; en tout autre point y de son support intérieur à I, σ_x concentre d'ailleurs $\rho(y)$. Cette mesure est dite mesure canonique associée à x et n'est autre que celle qui figure dans les inégalités T.M.K. Enfin, parmi les mesures canoniques de $V(\mu)$ il en est deux d'indice égal à n+1 qui sont appelées respectivement principale inférieure et principale supérieure. Ces mesures canoniques

jouissent de la propriété suivante : entre deux points consécutifs du support d'une telle mesure il y a un point et un seul du support de toute autre mesure canonique.

Notons qu'il résulte de ce qui précède que la marge d'incertitude sur $J(x)$ n'est autre que $\Omega(x)\rho(x)$.

4°) Structure des mesures canoniques

Pour pouvoir préciser davantage la structure des mesures canoniques il nous faut faire une hypothèse sur l'ordre maximum n des moments que nous considérons. Nous supposerons n pair, $n = 2m$, car c'est le cas où nous nous placerons pour les applications numériques ; le cas n impair est analogue mais il y a des différences de détail dans les conclusions.

On montre alors que le support de la mesure principale inférieure est formé de m+1 points a_k, avec $a_o = a$; celui de la mesure principale supérieure est formé de m+1 points b_k avec $b_m = b$; on a bien sur :

$$a = a_o < b_o \leq \ldots < b_{k-1} < a_k < b_k < a_{k+1} < \ldots < a_m < b_m = b$$

les mesures canoniques se partagent alors en deux classes : celles de la première classe ont des supports de m+1 points x_k chacuns intérieurs à un intervalle $]a_k, b_k[$ et la masse en x_k est la valeur en ce point d'une certaine fonction $\rho_1(x)$ définie sur I.
Celles de la deuxième classe ont des supports de m+2 points parmi lesquels les extrémités a et b de I. Les m points x_k restants se distribuent dans les intervalles $]b_{k-1}, a_k[$ et portent une masse qui est la valeur en x_k d'une fonction $\rho_2(x)$ définie sur I et $\rho_2 \neq \rho_1$.

Dans tous les cas on a $\rho(x) = \inf(\rho_1(x), \rho_2(x))$.

Notons que tous les résultats que nous venons d'énumérer restent valables si l'on remplace les moments classiques par des moments généralisés pour le calcul desquels on utilise au lieu des puissances de t, un système de fonctions $u_i(t)$ $0 \leq i \leq n$ assujetties à des conditions convenables (former un système de Tchebycheff).

C) Les calculs pratiques

Les théorèmes énoncés dans la section b sont des théorèmes d'existence qui ne donnent aucun moyen pratique de déterminer la masse maximale ou les mesures canoniques. Ceci peut se faire, dans le cas des moments classiques en utilisant certaines familles de polynômes orthogonaux. Plus précisément, la donnée de $\vec{\mu} = (\mu_o,..,\mu_{2m})$ permet de construire la famille des polynômes $D_\ell(t)$, de degrés inférieurs ou égaux à m, orthonormaux sur I pour toutes les mesures $\sigma \in V(\vec{\mu})$, et de même la famille des $E_\ell(t)$ $0 \leq \ell \leq m-1$ orthonormaux sur I aux mesures $(b-t)(t-a)d\sigma$ où $\sigma \in V(\vec{\mu})$; on trouvera en appendice l'expression explicite de ces polynômes (A,IV a). On démontre alors que si la mesure canonique associée à x est de première classe, les abscisses y des points de son support sont racines de l'équation :

$$D_m(x)D_{m+1}(y) - D_{m+1}(x)D_m(y) = 0$$

et la masse en y est :

$$\rho_1(y) = \left(\sum_o^m D_\ell^2(y)\right)^{-1}$$

pour une mesure de seconde classe, les abscisses y des points de son support autres que a et b sont racines de :

$$E_{m-1}(x)E_m(y) - E_m(x)E_{m-1}(y) = 0$$

et la masse en y est

$$\rho_2(y) = \left[(b-y)(y-a)\sum_o^{m-1} E_\ell^2(y)\right]^{-1}$$

Remarquons d'abord que ces formules ne donnent pas les masses en a et b d'une mesure de seconde classe ; elles devront donc être calculées directement ; d'autre part les moments d'ordre supérieur à m qui figurent dans les équations donnant les supports par l'intermédiaire de D_{m+1} et E_m s'éliminent en fait des calculs, pour lesquels on peut donc leur attribuer des valeurs arbitraires, enfin le fait que les polynômes D_ℓ et E_ℓ sont normalisés

n'intervient que dans le calcul de ρ.

On peut aussi remarquer que l'équation qui donne tous les points y du support d'une mesure de seconde classe peut s'exprimer en fonction des $D_\ell(t)$ par un déterminant d'ordre 4 égalé à 0 dont la première ligne est :

$$D_{\ell+2}(y) \quad D_{\ell+1}(y) \quad D_\ell(y) \quad D_{\ell-1}(y)$$

les autres lignes s'obtenant en substituant à x successivement y, a et b ; les moments d'ordre supérieur à m s'éliminant comme précédemment. Les masses peuvent alors s'obtenir en résolvant le système linéaire

$$\rho_a a^j + \sum_{i=1}^{m} \rho_i y_i^j + \rho_b b^j = \mu_j \qquad 0 \leq j \leq m$$

Dans cette conduite du calcul la normalisation des D_ℓ n'intervient pas.

Pour terminer, remarquons que si l'on fait croître indéfiniment l'intervalle I, dans la situation limite à laquelle on aboutit les mesures de secondes espèces disparaissent en même temps que les intervalles $]b_{k-1}, a_k[$ et les deux mesures principales se confondent ; ceci permet de donner un sens à la fonction $\rho_1(x)$ en dehors des intervalles $]a_k, b_k[$ et de la prendre comme mesure absolue de l'incertitude sur la masse.

d) Le cas n = 2

Pour illustrer les considérations précédentes nous donnons l'exemple très simple du cas où seuls sont connus les trois premiers moments μ_o, μ_1 et μ_2.

Sur la figure 14 on a représenté la section du cône des moments par le plan $Z_o = \mu_o$. Les points représentatifs P sont à l'intérieur du domaine limité par l'arc AB de la parabole $Z_1 = \mu_o t$, $Z_2 = \mu_o t^2$, $a \leq t \leq b$, et par le segment de droite AB.

Les mesures canoniques de première classe ont un support formé de deux points x et y tels que les points M et N de la

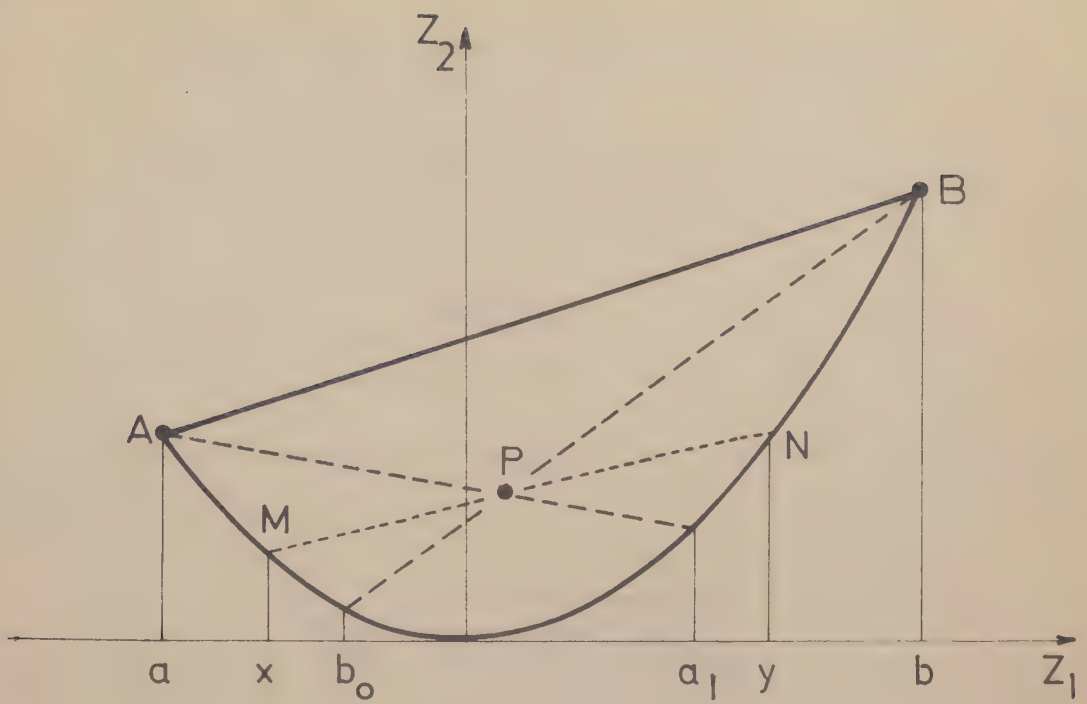


Fig.14

On a représenté, dans l'hypothèse $\mu_o = 1$, la section du cône des moments par le plan $Z_o = \mu_o$. Les supports des mesures principales et des mesures canoniques de première classe sont les projections des extrémités de cordes de la parabole $Z_2 = Z_1^2$ qui passent par $P(\mu_1, \mu_2)$.

parabole qui se projettent en μ_{ox} et μ_{oy} sur l'axe Z_1 soient les extrémités d'une corde passant par P $(\mu_o\mu_1, \mu_o\mu_2)$. Les mesures principales sont obtenues en prenant M en A ou N en B. Le support d'une mesure canonique de seconde classe sera formé des points a, b et d'un point x de l'intervalle $]b_o, a_1[$.

Les formules de l'appendice A,IX nous donnent :

$$D_o(t) = \frac{1}{\sqrt{\mu_o}}$$

$$D_1(t) = \frac{\mu_o t - \mu_1}{\sqrt{\mu_o}\sqrt{\mu_o\mu_2 - \mu_1^2}}$$

d'où l'on tire la masse maximale $\rho_1(x)$ pour les intervalles $[a, b_o]$ et $[a_1, b]$

$$\rho_1(x) = \frac{\mu_o}{1 + \dfrac{(\mu_o x - \mu_1)^2}{\mu_o\mu_2 - \mu_1^2}}$$

en introduisant les polynômes

$$\tilde{D}_o(t) = 1$$

$$\tilde{D}_1(t) = \mu_o t - \mu_1$$

$$\tilde{D}_2(t) = (\mu_o\mu_2 - \mu_1^2)t^2 - (\mu_o\mu_3 - \mu_1\mu_2)t + (\mu_1\mu_3 - \mu_2^2)$$

qui sont proportionnels à D_o, D_1, D_2 on obtient l'équation donnant les abscisses y des points du support de la mesure canonique de première classe associée à x :

$$\tilde{D}_1(x)\tilde{D}_2(y) - \tilde{D}_1(y)\tilde{D}_2(x) = (\mu_o\mu_2 - \mu_1^2)(y-x)\{(\mu_o x - \mu_1)y + \mu_2 - \mu_1 y\} = 0$$

soit :

$$y = x$$

et

$$y = \frac{\mu_1 x - \mu_2}{\mu_o x - \mu_1}$$

Pour $x = a$ ou b, y prend les valeurs a_1 ou b_o.

Pour obtenir les masses de la mesure canonique de deuxième classe associée à $x \in]b_o, a_1[$ nous résolvons le système

$$\rho_a + \rho_x + \rho_b = \mu_o$$

$$a\rho_a + x\rho_x + b\rho_b = \mu_1$$

$$a^2\rho_a + x^2\rho_x + b^2\rho_b = \mu_2$$

d'où :

$$\rho_a = \frac{-bx\mu_o + (x+b)\mu_1 - \mu_2}{(a-x)(b-a)}$$

ρ_x et ρ_b s'obtiennent à partir de ρ_a en permutant circulairement les lettres a, x et b.

o o
o

II. APPLICATIONS

Jusqu'ici nous n'avons rien dit de la classe des fonctions $\Omega(t)$ pour lesquelles les inégalités T.M.K. étaient valables. Il suffit, pour nos besoins, de savoir que cette classe renferme les polynômes positifs de degré inférieur ou égal à n (si l'on suppose connus les n+1 premiers moments ; voir par exemple[35][36]). Il faudra distinguer dans les applications d'une part celles qui utilisent des densités d'états proprement dites, (par exemple l'étude de l'énergie de cohésion), donc des mesures positives, et pour lesquelles il suffira de particulariser les résultats précédents, et d'autre part celles dans lesquelles intervient une différence de densités d'états comme c'est le cas pour la détermination de la tension superficielle.

a) Etude de paramètres liés à une densité d'états

Nous nous bornons à deux exemples : le nombre d'états N(E) d'énergies inférieures à une énergie donnée E, et l'énergie de cohésion C(E) pour une bande remplie jusqu'au niveau de Fermi E.

1°) Cas de N(E)

Il suffit de prendre $\Omega(t) = 1$. Si $\sigma_E(t)$ est la mesure canonique associée à E, posons

$$\underline{N}(E) = \int_a^{E_-} d\sigma_E(t)$$

$$\overline{N}(E) = \int_a^{E_+} d\sigma_E(t)$$

et les inégalités T.M.K. deviennent

$$\underline{N}(E) \leq N(E) \leq \overline{N}(E)$$

Reprenant le cas particulier étudié en (I,d) où l'on se donnait

les 3 premiers moments μ_o, μ_1, μ_2, nous avons immédiatement :

$$b_o = \frac{\mu_1 b - \mu_2}{\mu_o b - \mu_1} \qquad a_o = \frac{\mu_1 a - \mu_2}{\mu_o a - \mu_1}$$

si $a \leq E \leq b_o$ $\quad \underline{N}(E) = 0$; $\quad \overline{N}(E) = \dfrac{\mu_o(\mu_o\mu_2 - \mu_1^2)}{\mu_o\mu_2 - \mu_1^2 + (\mu_o E - \mu_1)^2}$

si $b_o \leq E \leq a_o$

$$\underline{N}(E) = \frac{(-b\mu_o + \mu_1)E + b\mu_1 - \mu_2}{(a-b)(E-a)}$$

$$\overline{N}(E) = \frac{(-\mu_o a + \mu_1 + a - b)E + a\mu_1 - \mu_2 - b(a-b)}{(a-b)(E-b)}$$

si $a_o \leq E \leq b$

$$\underline{N}(E) = \frac{\mu_o(\mu_o E - \mu_1)^2}{\mu_o\mu_2 - \mu_1^2 + (\mu_o E - \mu_1^2)} \quad ; \quad \overline{N}(E) = 1$$

Illustrons ces formules en les appliquant au cas d'une bande s dans un réseau cubique à faces centrées ; en prenant l'origine des énergies au centre de masse de la bande, on a :

$$\mu_o = 1 \; ; \quad \mu_1 = 0 \; ; \quad \mu_2 = 12\beta^2$$

$$a = 12\beta \; ; \quad b = -4\beta \qquad (\beta < 0)$$

d'où $\qquad b_o = 3\beta \qquad a_o = -\beta$

et si $12\beta \leq E \leq 3\beta \qquad \underline{N}(E) = 0$; $\quad \overline{N}(E) = \dfrac{12\beta^2}{12\beta^2 + E^2}$

si $3\beta \leq E \leq -\beta \qquad \underline{N}(E) = \dfrac{1}{4}\dfrac{E-3\beta}{E-12\beta} \qquad \overline{N}(E) = \dfrac{1}{4}\dfrac{E+13\beta}{E+4\beta}$

si $-\beta \leq E \leq -4\beta \qquad \underline{N}(E) = \dfrac{E^2}{12\beta^2 + E^2} \qquad \overline{N}(E) = 1$

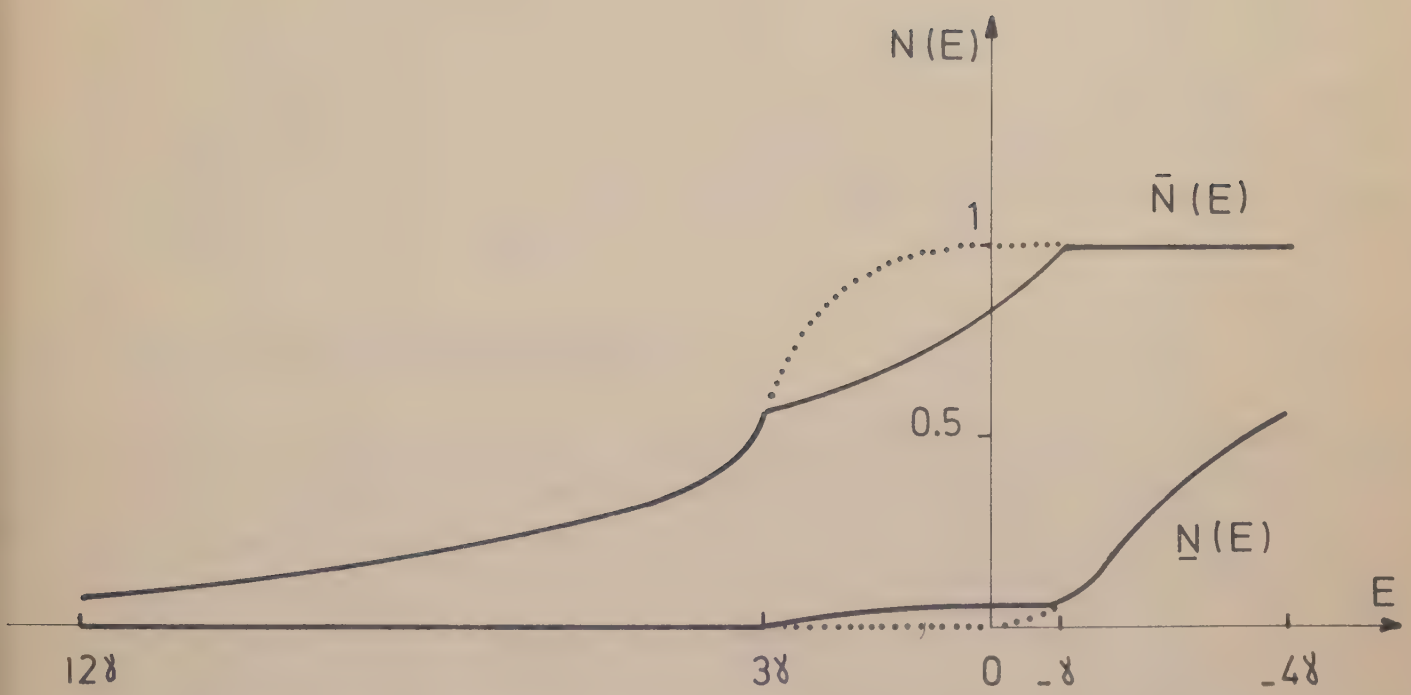


Fig.15

Les limites supérieure $\bar{N}(E)$ et inférieure $\underline{N}(E)$ d'incertitude sur la densité d'états intégrée d'une bande s dans un réseau cubique à faces centrées, lorsque l'on se donne les 3 premiers moments. En pointillé, les limites que l'on obtient en conservant les mêmes moments mais en tolérant une largeur infinie pour la bande.

Les résultats ont été représentés sur la figure 15 qui correspond au cas $\beta = -1$. On a tracé en pointillé les limites que l'on obtient en conservant les mêmes trois premiers moments mais en supposant que le support de N(E) est infini dans les deux sens. Nous constatons que le gain d'information sur l'incertitude provenant de la connaissance exacte des limites de la bande, gain qui doit être surtout sensible lorsque l'on utilise un petit nombre de moments, est en fait assez faible et ne justifie pas le surcroit de complication qu'entraine dans les calculs l'hypothèse que a et b sont finis ; aussi ne tiendrons nous pas compte de cette hypothèse dans les applications numériques du paragraphe III. Notons enfin le caractère sommaire d'une approximation qui se limite aux trois premiers moments.

2°) L'énergie de cohésion

En prenant pour origine des énergies celle de l'état atomique, l'énergie de cohésion C(E) pour une bande remplie jusqu'au niveau de Fermi E est donnée par :

$$C(E) = - \int_a^E tn(t)dt$$

L'énergie du niveau atomique se trouvant, dans les cas physiques, entre les limites a et b de la bande qu'il engendre, nous ne pouvons appliquer les inégalités T.M.K. à la fonction $\Omega(t) = -t$.

Par contre nous pouvons les appliquer à $\Omega_1(t)$ et $\Omega_2(t)$ avec

$$\Omega_1(t) = b-t \; ; \; \Omega_2(t) = -(a-t)$$

Introduisons les fonctions $C^-(E)$ et $C^+(E)$ par

$$C^-(E) = - \int_a^{E_-} t \, d\sigma_E(t)$$

$$C^+(E) = - \int_a^{E_+} t \, d\sigma_E(t) = C^-(E) - E\rho(E)$$

où $\sigma_E(t)$ représente comme précédemment la mesure canonique associée à E et $\rho(E)$ la masse maximale en E ;

des égalités

$$C(E) = \int_a^E \Omega_1(t)dt - bN(E) = -\int_a^E \Omega_2(t)dt - aN(E)$$

nous déduisons, en utilisant les inégalités T.M.K.

$$C^-(E) - b\rho(E) \leq C(E) \leq C^+(E) + b\rho(E)$$

$$C^+(E) + a\rho(E) \leq C(E) \leq C^-(E) - a\rho(E)$$

d'où l'inégalité finale

$$\underline{C}(E) \leq C(E) \leq \overline{C}(E)$$

où l'on a posé :

$$\underline{C}(E) = \sup\left(C^-(E) - b\rho(E), C^+(E) + a\rho(E)\right)$$

$$\overline{C}(E) = \inf\left(C^+(E) + b\rho(E), C^-(E) - a\rho(E)\right)$$

la différence des quantités figurant dans sup et inf étant au signe près $(a+b-E)\rho(E)$, on voit facilement que :

si $a \leq E \leq a+b$ $\quad \underline{C}(E) = C^+(E) + a\rho(E)$

$\overline{C}(E) = C^-(E) - a\rho(E)$

si $a+b \leq E \leq b$ $\quad \underline{C}(E) = C^-(E) - b\rho(E)$

$\overline{C}(E) = C^+(E) + b\rho(E)$

Dans le premier cas la marge d'incertitude est $(E-2a)\rho(E)$, dans le second $(2b-E)\rho(E)$. Elle est donc supérieure à celle, $\rho(E)$, sur $N(E)$ d'un facteur de l'ordre de la largeur d'un intervalle symétrique enfermant le support de $n(E)$; il faudra donc pour obtenir $C(E)$ à une précision acceptable avoir déterminé $N(E)$ avec une précision sensiblement meilleure. Bien que les résultats doivent être a priori catastrophiques, nous donnons ce que fournit le modèle à

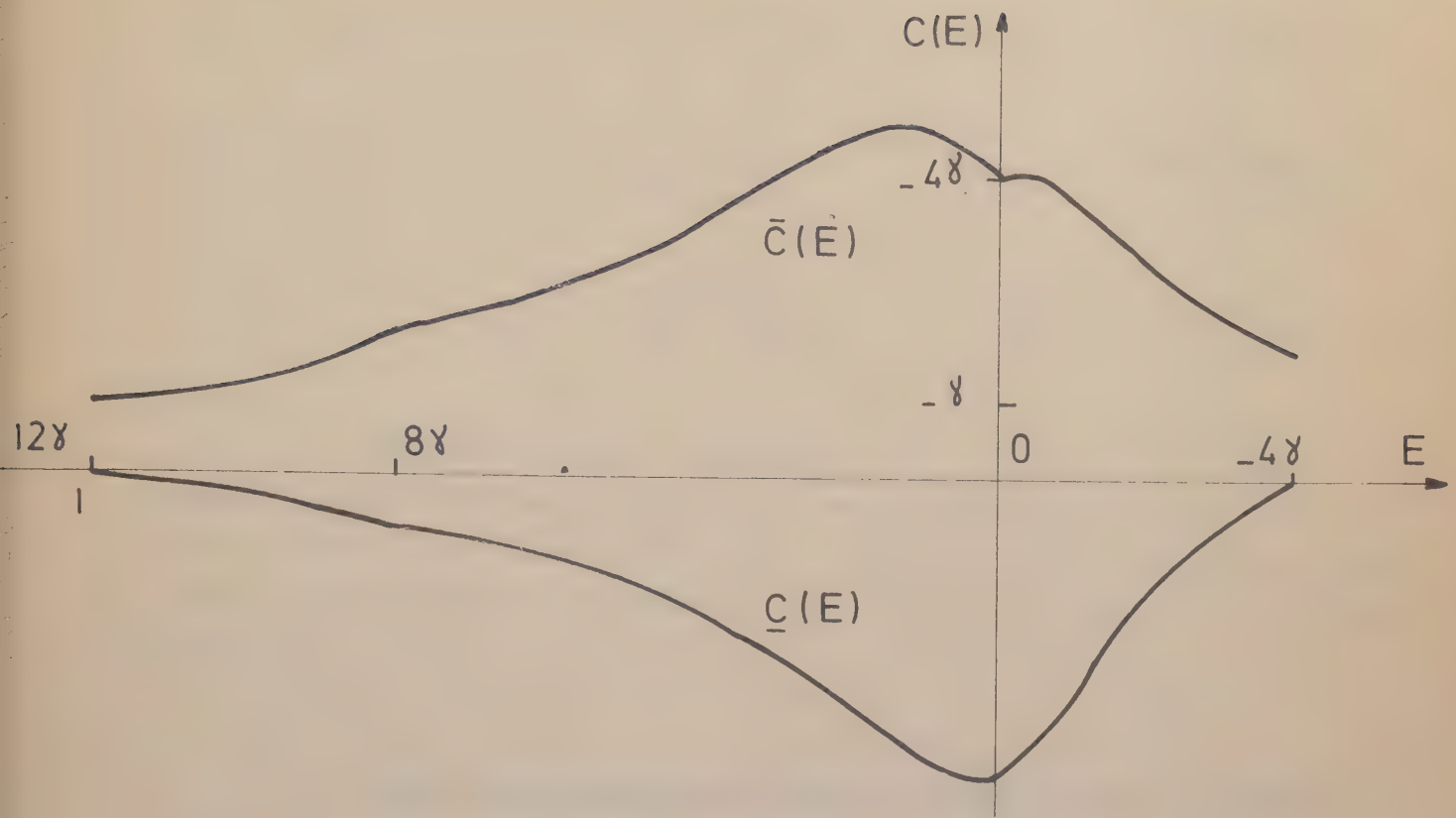


Fig.16

Limites supérieures et inférieures d'indétermination de l'énergie de cohésion C(E) pour une bande s remplie jusqu'au niveau de Fermi E dans un réseau cubique à faces centrées (trois premiers moments).

3 moments pour l'énergie de cohésion d'une bande s dans un réseau cubique à faces centrées. En utilisant les résultats du numéro précédent dans le cas simple où l'on a supposé a et b infinis dans le calcul des limites, on trouve facilement :

$12\gamma < E < 8\gamma \qquad \underline{C}(E) = \frac{12\beta^2(12\beta-E)}{12\beta^2+E^2} \qquad \overline{C}(E) = -\frac{144\beta^3}{12\beta^2+E^2}$

$8\gamma < E < 0 \qquad \underline{C}(E) = \frac{48\beta^3}{12\beta^2+E^2} \qquad \overline{C}(E) = -\frac{12\beta^2(4\beta+E)}{12\beta^2+E^2}$

$0 < E < -4 \qquad \underline{C}(E) = \frac{12\beta^2(4\beta+E)}{12\beta^2+E^2} \qquad \overline{C}(E) = -\frac{48\beta^3}{12\beta^2+E^2}$

Ces résultats sont représentés sur la figure 16. Dans ce modèle particulièrement grossier, on constate que $\underline{C}(E) \leq 0$ alors qu'on sait a priori que $C(E) \geq 0$; par contre $\overline{C}(E)$ présente vaguement l'allure d'abord croissante puis décroissante que l'on attend pour C(E).

b) Etude des paramètres liés à une différence de densité d'états

Les paramètres physiques qui rentrent sous cette rubrique sont comme nous l'avons déjà signalé la variation, due à la présence d'une surface et rapportée à chaque atome de celle-ci, du nombre d'états d'énergie inférieure à une énergie donnée, et la tension superficielle. Nous avons vu dans les chapitres I et II que la variation de densité d'états $d\sigma(E)$ s'exprimait comme différence de deux densités positives $d\sigma'(E)$ et $d\sigma''(E)$, de supports $[a',b']$ et $[a'',b'']$

$$d\sigma(E) = d\sigma'(E) - d\sigma''(E)$$

Nous ne pouvons appliquer les inégalités T.M.K. à $d\sigma(E)$ qui n'est pas une mesure positive, mais séparément à $d\sigma'(E)$ et $d\sigma''(E)$ nous aurons d'une manière générale pour $\Omega(E)$ polynôme positif de degré inférieur à n

$$\int_{a'}^{E^-} \Omega(t)d\sigma'_E(t) - \int_{a''}^{E^+} \Omega(t)d\sigma''_E(t) \leq \int_{a}^{E} \Omega(t)d\sigma(t) \leq \int_{a'}^{E^+} \Omega(t)d\sigma'_E(t) - \int_{a''}^{E^-} \Omega(t)d\sigma''_E(t)$$

Si ρ' et ρ'' sont les masses maximales associées à σ' et σ'' nous voyons que la marge d'incertitude sur l'intégrale calculée est $\Omega(E)\{\rho'(E)+\rho''(E)\}$. L'application aux nombres d'états s'obtient en posant $\Omega(t) = 1$, et la tension superficielle se traite comme l'énergie de cohésion en ajoutant au terme $(E-E_F)$ figurant sous le signe somme une constante convenable de manière à la rendre de signe constant sur les deux intervalles $[a',b']$ et $[a'',b'']$. Nous retrouvons alors mot pour mot les discussions rencontrées pour l'énergie de cohésion ; il est donc inutile de les reprendre ici ni d'ailleurs de donner d'exemples numériques à 3 moments vu leur peu de signification .

Comme il est bien connu, la décomposition de $d\sigma$ en différence de mesures positives n'est pas unique (on peut ajouter à $d\sigma'$ et $d\sigma''$ une même mesure positive) ; on peut se proposer de déterminer le couple $(d\sigma', d\sigma'')$ qui fournit la meilleure marge d'incertitude. Introduisons pour celà les parties positive et négative $d\sigma^+$ et $d\sigma^-$ de $d\sigma$. On sait que toute autre décomposition de $d\sigma$ en différence de deux mesures positives s'obtient à partir de

$$d\sigma = d\sigma^+ - d\sigma^-$$

par

$$d\sigma' = d\sigma^+ + d\tau$$

$$d\sigma'' = d\sigma^- + d\tau$$

où $d\tau$ est une mesure positive arbitraire.

Si nous fixons $d\tau$ et considérons la classe des mesures positives $d\bar{\sigma}^+$ ayant les mêmes 2m+1 premiers moments que $d\sigma^+$, nous aurons

$$\int^{E^-} \Omega(t)d\tau + \inf \int^{E} \Omega(t)d\bar{\sigma}^+ \leq \int^{E} \Omega(t)d\sigma' \leq \int^{E^+} \Omega(t)d\tau + \sup \int^{E} \Omega(t)d\bar{\sigma}$$

et des inégalités analogues pour $d\sigma''$; il en résulte immédiatement que la plus faible marge d'incertitude est obtenue en prenant

$d\tau = 0$, autrement dit en prenant pour $d\sigma$ sa décomposition canonique. Il est malheureusement impossible de déterminer les premiers moments de $d\sigma^+$ et $d\sigma^-$ à partir de ceux de $d\sigma'$ et $d\sigma''$. En effet, on a :

$$d\sigma^+ = d\sigma' - d\tau$$

$$d\sigma^- = d\sigma'' - d\tau$$

en posant $\quad d\tau = \inf(d\sigma', d\sigma'')$.

La relation d'ordre sur les mesures induit une relation d'ordre sur l'espace des points représentatifs définie en prenant pour cône des éléments positifs le cône Γ des moments ; mais les classes des deux points P' et P" représentatifs de $d\sigma'$ et $d\sigma''$ peuvent contenir des éléments non comparables, et tout ce que l'on peut affirmer c'est que si P_o est le point représentatif de $\inf(d\sigma', d\sigma'')$, on a

$$P_o \leq \inf(P', P'')$$

or seul $\inf(P', P'')$ peut être déterminé et l'on peut donner des exemples simples (Cf. Appendice A,X) où $P_o \neq \inf(P', P'')$. Il en résulte que dans la pratique on devra se contenter d'utiliser la décomposition obtenue dans chaque cas physique.

o o
o

CONCLUSION GENERALE

Les deux méthodes que nous avons examinées dans ce mémoire ont de grandes similitudes de principe : toutes deux s'attachent à des calculs de traces et utilisent le groupe de la surface pour réduire le problème à celui d'une file d'atomes ou de moellons. La première utilise des bases qui diagonalisent l'énergie, la seconde celles formées des fonctions atomiques centrées sur les atomes du solide.

Appliquées au calcul de la transformée de Fourier de la variation de densité d'états due à la présence de la surface, elles n'aboutissent guère, à cause de la complexité des calculs, que dans le cas d'une bande "s" et d'une surface simple ; même alors, l'inversion de Fourier que l'on doit opérer pour remonter à la variation de densité d'états, n'est souvent possible qu'au prix d'entorses auxprincipes de l'approximation des liaisons fortes. Dans ce cadre restreint la première méthode se révèle plus puissante : elle n'est pas limitée aux plans de symétrie, et, tenant compte de l'intégrale de dérive, elle permet l'étude des états localisés au voisinage de la surface. Les renseignements qu'elle fournit sur la structure des bandes d'états de surface et sur leur capacité d'accomodation des électrons sont bien sûr spécifiques à l'approximation des liaisons fortes mais donnent des indications sur des situations plus générales.

La détermination d'un algorithme fournissant la suite complète des moments de la variation de densité d'états est soumise aux limitations précédentes et n'offre donc que peu d'intérêt. Il semble donc que dans la majorité des situations concrètes (bandes dégénérées, moellons, etc..) il faille se contenter de la connaissance de quelques moments d'ordre peu élevé pour laquelle la seconde méthode est indispensable et se révèle d'une grande souplesse d'adaptation ; mais il ne saurait alors s'agir que de cas d'espèce.

Ceci montre tout l'intérêt que l'on doit attacher aux méthodes approchées permettant d'extraire l'information contenue dans une suite finie de moments. Nous avons donné au chapitre IV un exemple d'une telle méthode, qu'il eut été souhaitable d'accompagner d'une étude numérique.

Notons enfin que si les traitements précédents se fondent sur l'hypothèse d'un groupe de translations de rang deux conservant le solide coupé, on peut, dans toutes les situations décrites, adapter les calculs au cas où la surface est recouverte d'une couche d'impuretés elle-même invariante par le groupe de la surface.

o o
o

APPENDICE A I

Si $\vec{X} = \sum_{q=0}^{\infty} X_q \vec{e}_q$, on a :

$$H'(\vec{\ell})\vec{X} = \sum_{q=0}^{\infty} \left[(E_o+n_q\alpha)X_q + \sum_{m=m_o}^{r} X_{q+m} S_m\right]\vec{e}_q$$

avec $m_o = -q$ si $q < r$ et $m_o = -r$ si $q \geq r$

d'où

$$(\vec{X},H'(\vec{\ell})\vec{X}) = \sum_{q=0}^{\infty} (E_o+n_q\alpha)|X_q|^2 + \sum_{m=-r}^{+r} \sum_{q=q_o}^{\infty} S_m \overline{X}_q X_{q+m}$$

avec $q_o = 0$ si $m \geq 0$ et $q_o = -m$ si $m < 0$.

Or $$\sum_{q=q_o}^{\infty} |\overline{X}_q||X_{q+m}| \leq \frac{1}{2} \sum_{q=q_o}^{\infty} (|\overline{X}_q|^2+|X_{q+m}|^2) \leq \sum_{q=0}^{\infty} |X_q|^2 = \|\vec{X}\|^2$$

d'où :

$$|(\vec{X},H'(\vec{\ell})\vec{X})| \leq (\sup_q |E_o+n_q\alpha| + 2r \sup_m |S_m|)\, \|\vec{X}\|^2$$

La continuité de $H'(\vec{\ell})$ résulte alors de ce que cet opérateur étant hermitien sa norme se calcule par[13] :

$$\|H'(\vec{\ell})\| = \sup \frac{(\vec{X},H'(\vec{\ell})\vec{X})}{\|\vec{X}\|^2}$$

o o
o

APPENDICE A II

CALCUL DE Δ" (Cf.I,B,2)

Introduisons les notations suivantes :

$$X_i = Z_i, \quad Y_i = Z_{r+i} \qquad 1 \leq i \leq r$$

$V(X_1,\ldots,X_r)$ déterminant de Vandermende des X dont la j^e colonne est

$$1, X_j, \ldots, X_j^{r-1}$$

$(Y_k|X_j)V(X_1,\ldots,X_r)$ déterminant déduit de V en substituant Y_k à X_j dans la j^e colonne de V ; on a :

$$\frac{(Y_k|X_j)V(X_1,\ldots,X_r)}{V(X_1,\ldots,X_r)} = \frac{\prod_{i=1}^{r}(Y_k-X_i)}{(Y_k-X_j)\prod_{\substack{i=1\\ i\neq j}}^{r}(X_j-X_i)} = \frac{A(k)}{(Y_k-X_j)B(j)}$$

Il est équivalent de dire que Δ" = 0 ou qu'il existe une même relation linéaire entre ses colonnes, soit encore que les deux systèmes

$$\sum_{j=1}^{r} \lambda_j X_j^{i-1} = \sum_{k=1}^{r} \mu_k Y_k^{i-1} \qquad 1 \leq i \leq r$$

$$\sum_{j=1}^{r} \lambda_j X_j^{N+r+i-1} = \sum_{k=1}^{r} \mu_k Y_k^{N+r+i-1}$$

sont compatibles en λ et μ.

Faisons alors l'hypothèse que toutes les racines Z_i sont distinctes et non nulles ; en résolvant en λ ces deux systèmes par les formules de Cramer et en égalant les valeurs trouvées, on constate que les μ doivent satisfaire le système linéaire homogène :

$$\sum_{k=1}^{r} \mu_k \left[\left(\frac{Y_k}{X_j}\right)^{N+r} - 1 \right] \left(\frac{Y_k}{X_j} - 1\right)^{-1} \frac{A(k)}{(X_1 \ldots X_r)B(j)} = 0$$

Soit encore, compte tenu de nos hypothèses,

$$\sum_{k=1}^{r} \mu_k \left[\left(\frac{Y_k}{X_j}\right)^{N+r} - 1 \right] \left(\frac{Y_k}{X_j} - 1\right)^{-1} = 0$$

Il est donc équivalent de dire que $\Delta'' = 0$ ou que le déterminant D de ce dernier système est nul.

Effectuant alors la division de $\left(\frac{Y_k}{X_j}\right)^{N+r} - 1$ par $\frac{Y_k}{X_j} - 1$, on voit que chaque colonne de D se présente sous la forme d'une somme de N+r colonnes ; on peut donc décomposer D en une somme de $(N+r)^r$ déterminants donc la colonne d'indice k sera $\left(\frac{Y_k}{X_j}\right)^{p'_k}$ $0 \leq p'_k \leq N+r$; si deux p'_k sont égaux le déterminant partiel aura deux colonnes proportionnelles et sera donc nul. En développant les déterminants partiels, on aura :

$$D = \sum_{p_1,\ldots,p_r} \sum_{\sigma} \varepsilon_\sigma \left(\frac{Y_1}{X_{\sigma(1)}}\right)^{p'_1} \ldots \left(\frac{Y_r}{X_{\sigma(r)}}\right)^{p'_r}$$

où σ est une permutation de $(1,\ldots,r)$ de signature ε_σ et la première sommation étant étendue à toutes les suites de r entiers distincts de l'intervalle $[0,\ldots,N+r]$.

Si (p) est la suite croissante déduite de $p'_1,\ldots,p'_r$, notons $D_{(p)}(Z_1,\ldots Z_r)$ le déterminant

$$D_{(p)}(Z_1,\ldots,Z_r) = \det\left((Z_i)^{p_j}\right)$$

et τ la permutation qui applique $(p) = (p_1,\ldots,p_r)$ sur $(p'_1,\ldots,p'_r)$ alors

$$\sum_{\sigma} \varepsilon_\sigma \left(\frac{1}{X_{\sigma(1)}}\right)^{p'_1} \ldots \left(\frac{1}{X_{\sigma(r)}}\right)^{p'_r} = \varepsilon_\tau \, D_{(p)}\left(\frac{1}{X_1},\ldots,\frac{1}{X_r}\right)$$

et $$D = \sum_{(p)} D_{(p)}\left(\frac{1}{X_1},\ldots,\frac{1}{X_r}\right) \sum_{\tau} \varepsilon_\tau \, Y_1^{p_{\tau(1)}} \ldots Y_r^{p_{\tau(r)}}$$

soit $$D = \sum_{(p)} D_{(p)}\left(\frac{1}{X_1},\ldots,\frac{1}{X_r}\right) D_{(p)}(Y_1,\ldots,Y_r)$$

la sommation portant sur toutes les suites croissantes de r entiers de l'intervalle $\left[0,N+r\right]$.

Faisons maintenant l'hypothèse que l'équation caractéristique $F(Z) = 0$, n'a pas de racines de module 1 ; désignons par $Y_1,\ldots,Y_r$ les racines telles que $|Y_i| < 1$ et prenons pour X_i l'inverse géométrique de $Y_i = X_i = \frac{1}{Y_i}$; alors

$$D = \sum_{(p)} |D_{(p)}(Y_1,\ldots,Y_r)|^2 \geq |V(Y_1,\ldots,Y_r)|^2 > 0$$

d'où $\Delta'' \neq 0$.

o o
o

APPENDICE A III

ETATS LOCALISES D'UN CRISTAL D'EPAISSEUR FINIE LIMITE PAR DES PLANS SIMPLES

Suivant que les énergies des états localisés éventuels seront telles que $\mu - S_o$ soit supérieur à 2S ou inférieur à -2S, on pourra, en désignant par X une quantité réelle supérieure à 1, prendre pour les racines de l'équation caractéristique $Z_1 = \varepsilon X$ et $Z_2 = \frac{\varepsilon}{X}$, ε valant +1 dans le premier cas, -1 dans le second.

Reportant ces valeurs dans (I,27) celle-ci se décompose en

$$f_\alpha(X) = X^{N+1} + \varepsilon d\, X^N - \alpha(\varepsilon d X + 1) = 0 \qquad \alpha = \pm 1$$

en posant $d = \frac{\nu_o}{S}$.

Il est immédiat que $f_{+1}(X)$ et $f_{-1}(X)$ ne peuvent avoir de racines communes que si $d^2 = 1$ et que ces racines sont ± 1.

D'après le théorème de Budan et Fourier[16], le nombre n_α des racines de $f_\alpha(X)$ dans l'intervalle $(1,+\infty)$ sera égal à $V(1)-2k$ (k entier naturel) si $V_\alpha(1)$ est le nombre de variations de la suite $f_\alpha(1),\ldots,f_\alpha^{(p)}(1),\ldots,f_\alpha^{N+1}(1)$.

Or $$f_\alpha(1) = (1-\alpha)(1+\varepsilon d)$$

$$f'_\alpha(1) = (1+\varepsilon d)\left[N+1-(1+\alpha)\frac{\varepsilon d}{1+\varepsilon d}\right]$$

et pour $p \geq 2$ $$f_\alpha^{(p)}(1) = \frac{p.N!}{(N+1-p)!}(1+\varepsilon d)\left[\frac{N+1}{p} - \frac{\varepsilon d}{1+\varepsilon d}\right]$$

L'étude des intersections de l'hyperbole $y = \frac{\varepsilon d}{1+\varepsilon d}$ avec les droites $y = \frac{N+1}{p}$ montre alors que :

si $\varepsilon d < -(N+1)$	$V_\alpha(1) = 0$	$n_\alpha = 0$	(I)
si $-(N+1) < \varepsilon d < -\frac{N+1}{N-1}$	$V_\alpha(1) = 1$	$n_\alpha = 1$	(II)
si $-\frac{N+1}{N-1} < \varepsilon d < -1$	$V_+(1) = 0$	$n_+ = 0$	(III)
	$V_-(1) = 1$	$n_- = 1$	
si $-1 < \varepsilon d$	$V_\alpha(1) = 0$	$n_\alpha = 0$	(IV)

Le solide fini a donc deux états liés dans la région II, un seul dans la région III. Il n'en a aucun ni dans la région I physiquement peu probable, ni dans la région IV. Compte tenu des conditions d'existence d'états localisés dans le cristal semi-infini on voit qu'il n'y a pas d'état du cristal fini qui disparaisse quand son épaisseur croît indéfiniment.

Notons que la valeur de X correspondant à l'état localisé du cristal semi-infini est $X = -\varepsilon d$

or $$f_\alpha(-\varepsilon d) = -\alpha(1-d^2)$$

et a le signe de α. L'énergie réduite étant monotone en X on en déduit que l'énergie de l'état localisé du cristal semi-infini sépare les énergies des deux états correspondants du cristal fini.

o o
o

APPENDICE A IV

DECOMPOSITION DE $H'(\vec{\ell})$ EN SOMME D'OPERATEURS SIMPLES

Nous supposerons pour simplifier $r = 2$. Les raisonnements s'adaptent immédiatement au cas général.

$H'(\vec{\ell})$ étant auto-adjoint un théorème de Stone[19] affirme la possibilité d'une telle décomposition ; de plus si la somme obtenue ne comprend qu'un nombre fini de termes, ce nombre ne dépend pas de la décomposition particulière choisie.

Pratiquement il faut décomposer l'espace H en une somme hilbertienne de sous-espaces possédant chacun un vecteur cyclique pour $H'(\vec{\ell})$. Nous allons construire deux tels sous-espaces puis nous montrerons que leur somme est H .

Nous définissons H_o comme le sous-espace fermé engendré par $\vec{e}_o$ et les $\{H'(\vec{\ell})\}^n \vec{e}_o$ pour $n = 1,2,\ldots$. H_o est manifestement stable par $H'(\vec{\ell})$ et possède le vecteur cyclique $\vec{e}_o$. Le vecteur $\vec{e}_1$ n'appartient pas en général à H_o - à moins d'une relation entre éléments de matrice de $H'(\vec{\ell})$, donc d'une condition sur $\vec{\ell}$. Désignons par Π_o le projecteur hermitien sur H_o ; H_1 sera construit à partir de $(1-\Pi_o)\vec{e}_1$ comme H_o le fut à partir de $\vec{e}_o$ et jouira donc de propriétés analogues. H_o et H_1 étant orthogonaux par construction, pour montrer que $H = H_o \oplus H_1$, il suffira de montrer que pour tout $n \geq 0$, $\vec{e}_n$ est somme d'un vecteur de H_o et d'un vecteur de H_1.

Pour celà remarquons que les solutions de l'équation aux différences (I,10) et (I,11) peuvent s'écrire

$$a(n) = P_n^o(\mu)a(0) + P_n^1(\mu)a(1)$$

où $P_n^o(\mu)$ et $P_n^1(\mu)$ sont deux polynômes en μ, de degrés inférieurs ou égaux à n. Les vecteurs de base $\vec{e}_n$ sont solution de l'équation aux différences déduites de la précédente en conjuguant les coefficients et en substituant $H'(\vec{\ell})$ à μ. On aura donc

$$\vec{e}_n = \overline{P}_n^{o}(H'(\vec{\ell}))\vec{e}_o + \overline{P}_n^{1}(H'(\vec{\ell}))\vec{e}_1$$

mais $\vec{e}_1 = \Pi_o \vec{e}_1 + (1-\Pi_o)\vec{e}_1$

et H_o étant stable par $H'(\vec{\ell})$, Π_o commute à $H'(\vec{\ell})$ ainsi qu'à tout polynôme en $H'(\vec{\ell})$.
On peut donc écrire :

$$\vec{e}_n = \Pi_o\left[\overline{P}_n^{o}(H'(\vec{\ell}))\vec{e}_o + \overline{P}_n^{1}(H'(\vec{\ell}))\vec{e}_1\right] + \overline{P}_n^{1}(H'(\vec{\ell}))(1-\Pi_o)\vec{e}_1$$

ce qui est la décomposition requise pour $\vec{e}_n$.

Nous avons donc démontré que $H'(\vec{\ell})$ est un opérateur auto-adjoint borné dont l'ordre est égal en général à celui r de la surface ; la multiplicité de ses valeurs spectrales est au plus égale à r.

Les matrices de Jacobi associées à la décomposition s'obtiennent en rapportant, dans chaque H_i ($1 \leq i \leq r$) la restriction de $H'(\vec{\ell})$ à ce sous-espace, à la base orthonormale déduite par le procédé Gram-Schmidt de la suite $\vec{e}_i$, $\{H'(\vec{\ell})\}^n \vec{e}_i$ ($n = 1,2,\ldots$), ce qui ne laisse aucun espoir d'expliciter leurs coefficients.

o o
o

APPENDICE A V

FORMULE DES DEPHASAGES GENERALISES

Nous supposons avoir deux opérateurs H et H_o auto-adjoints, bornés inférieurement et tels que la différence $H_1 = H - H_o$ soit de rang fini ; nous nous appuierons sur la formule dite de Titschmarsh-Kodaira[18] qui exprime le projecteur spectral P_J d'un opérateur auto-adjoint H, associé à l'intervalle ouvert J de la droite réelle, en fonction de la résolvante $g(Z) = (Z-H)^{-1}$ de H :

$$2\pi i\, P_J = \lim_{\varepsilon \to 0} \int_J \{g(u-i\varepsilon) - g(u+i\varepsilon)\}du$$

1°) Montrons qu'avec nos hypothèses, si $g_o(Z)$ est la résolvante de H_o, la différence $g-g_o$ est de rang fini et calculons sa trace. D'après une formule parfois attribuée à Dyson :

$$g = (I - g_o H_1)^{-1} g_o$$

Comme $\|g_o(Z)\| \leq \frac{1}{|\mathrm{Im}Z|}$, pour $|\mathrm{Im}Z| \geq \|H_1\|$ on peut écrire le développement compactement convergent :

$$g = g_o + \sum_{n=1}^{\infty} (g_o H_1)^n g_o$$

La conclusion relative à $g-g_o$ résulte de ce que les images des termes de la série sont contenues dans celle de $g_o H_1$ dont la dimension est au plus égale au rang de H_1 ; la trace de $g-g_o$ est donc finie et peut se calculer terme à terme. Compte tenu de l'invariance de la trace par permutation circulaire et de la relation :

$$\frac{d}{dZ}\, g_o(Z) = -\{g_o(Z)\}^2$$

on a :

$$\mathrm{Tr}\{(g_o H_1)^n g_o\} = -\frac{1}{n}\frac{d}{dZ}\,\mathrm{Tr}\{(g_o H_1)^n\}$$

Si l'on pose :

$$\Omega(Z) = \mathrm{Tr}\ \mathrm{Log}(I - g_o(Z)H_1)$$

on a donc :

$$\mathrm{Tr}\big(g(Z) - g_o(Z)\big) = -\frac{d}{dZ}\,\Omega(Z)$$

de plus :

$$\mathrm{Tr}(g_o(\overline{Z})H_1)^n = \overline{\mathrm{Tr}\{(g_o(\overline{Z})H_1)^n\}^*} = \overline{\mathrm{Tr}\big(H_1 g_o(Z)\big)^n} = \overline{\mathrm{Tr}(g_o(Z)H_1)^n}$$

ce qui entraine :

$$\Omega(\overline{Z}) = \overline{\Omega(Z)}$$

d'où

$$\Omega(Z) - \Omega(\overline{Z}) = 2i\ \mathrm{Im}\ \Omega(Z)$$

relation qui reste vraie par prolongement analytique dans le complémentaire de la réunion Σ des spectres de H et de H_o. (voir 3°) ; de plus, si u réel n'appartient pas à Σ , donc en particulier si u est inférieur aux bornes respectives de H_o et H_1, Ω est continu au point u, et

$$\lim_{\varepsilon\to 0} \{\Omega(u+i\varepsilon) - \Omega(u-i\varepsilon)\} = 0$$

2°) Désignons par $P(\mu)$ et $P_o(\mu)$ les projecteurs spectraux de H et H_o associés à l'intervalle $]-\infty,\mu[$, et par $\mathrm{Tr}_F X$ la trace de l'opérateur X sur le sous-espace de dimension finie F :

$$2\pi i\big(\mathrm{Tr}_F P(\mu) - \mathrm{Tr}_F P_o(\mu)\big) = \lim_{\varepsilon\to 0} \int_{-\infty}^{\mu} \Big[\mathrm{Tr}_F\big(g(u-i\varepsilon) - g_o(u-i\varepsilon)\big) - \mathrm{Tr}_F\big(g(u+i\varepsilon) - g_o(u+i\varepsilon)\big)\Big]du$$

lorsque l'on fait croître la dimension de F, le second membre a une limite finie, il en est de même du premier qui tend vers la différence entre le "nombre d'états $N(\mu)$ de H d'énergie inférieure à μ" et le nombre correspondant pour H_o, quantités qui peuvent être toutes deux infinies mais dont la différence est finie.

Utilisant les formules de la fin du 1°, on a immédiatement :

$$\{N(\mu) - N_o(\mu)\} = -\frac{1}{\pi} \operatorname{Im} \Omega^+(\mu)$$

en désignant comme à l'habitude par $\Omega^+(\mu)$:

$$\Omega^+(\mu) = \lim_{\varepsilon \to 0} \Omega(\mu + i\varepsilon)$$

sont encore :

$$\{N(\mu) - N_o(\mu)\} = -\frac{1}{\pi} \operatorname{Tr} \log(I - g_o^+(\mu)H_1)$$

Si P est le projecteur hermitien sur le sous-espace engendré par l'image de H_1 et celle de $g_o^+(\mu)H_1$, on a :

$$P\, g_o^+(\mu)H_1 P = g_o^+(\mu)H_1$$

d'où

$$\operatorname{Log}(I - g_o^+(\mu)H_1) = \operatorname{Log} P(I - g_o^+(\mu)H_1)P$$

En raisonnant sur chacun des sous-espaces spectraux de $P\, g_o^+(\mu)H_1 P$ on montre facilement que :

$$\{N(\mu) - N_o(\mu)\} = -\frac{1}{\pi} \operatorname{Arg} \det(I - g_o^+(\mu)H_1)$$

3°) La formule de Dyson entraîne que toute valeur spectrale de H qui n'appartient pas au spectre de H_o est valeur spectrale de $I - g_o(Z)H_1$ donc valeur propre de ce dernier opérateur ; les valeurs spectrales de H extérieures au spectre de H_o sont donc constituées d'un nombre fini de valeurs propres.

° ° °

APPENDICE A VI

La formule (Cf. (31) p. 144)

$$J_o(c) = \sum_{-\infty}^{+\infty} J_m(a)\, J_m(b)\, e^{im\gamma}$$

appliquée au triangle isocèle défini par

$$b = a \qquad \gamma = 2\,\theta \qquad c = 2a \cos\theta$$

devient

$$J_o(2a \cos\theta) = \sum_{-\infty}^{+\infty} J_m^2(a)\, e^{2im\theta}$$

en posant $a = 4\,\beta t \cos\theta_1$ et $\theta = \theta_2$
on obtient la première expression de $\hat{n}(t)$. Utilisons alors dans l'expression de $\hat{n}(t)$ sous forme d'intégrale simple l'identité

$$J_o^2(4\,\beta t \cos\theta) = \left(\sum_{-\infty}^{+\infty} J_m^2(2\,\beta t) e^{2im\theta}\right)\left(\sum_{-\infty}^{+\infty} J_n^2(2\beta t) e^{2in\theta}\right)$$

L'intégration en θ, compte tenu de la relation $J_{-m} = (-1)^m J_m$ fournit immédiatement le développement de $\hat{n}(t)$ en série de fonctions de Bessel.

o o
o

APPENDICE A VII

1°) Notations :

Les fonctions ε, Y, χ_α sont définies par :

$$\varepsilon(x) = \frac{x}{|x|} \quad \text{si } x \neq 0 \; ; \quad \varepsilon(0) = 0$$

$$Y(x) = 0 \quad \text{si } x < 0 \; ; \quad Y(x) = 1 \quad \text{si } x \geq 0$$

$$\chi(A;x) = 0 \quad \text{si } |x| > |A| \qquad ; \; \chi(A;x) = 1 \text{ si } |x| \leq |A|$$

On a $$\chi(A;x) = \frac{1}{2}\Big[Y(x+|A|) + Y(|A|-x)\Big]$$

enfin $J_o(x)$ est la fonction de Bessel d'ordre 0 ; pour $|x| \gg 1$,

$$J_o(x) \simeq \frac{1}{\sqrt{\pi|x|}} \{\cos x + \varepsilon(x) \sin x\}$$

(voir par exemple E.Jahnke et F.Emde, Tables of functions (1933) p.138).

2°) Tous les développements asymptotiques utilisés au § I du chapitre III 2e partie, se déduisent, par une spécialisation de a, b et c, de ceux de $J_o(at)J_o(bt)\cos ct$ et de $J_o^2(at)J_o(bt)$; de l'équivalent asymptotique de $J_o(x)$ on tire immédiatement

$$J_o(at)J_o(bt)\cos ct \simeq \frac{|t|^{-1}}{2\pi\sqrt{|ab|}}\Big\{\cos(a+c-\varepsilon(ab)b)t + \cos(a-c-\varepsilon(ab)b)t + \ldots$$

$$\ldots+\varepsilon(at)\{\sin(a+c+\varepsilon(ab)b)t + \sin(a-c+\varepsilon(ab)b)t\}\Big\} \qquad \text{(A VII,1)}$$

$$J_o^2(at)J_o(bt) \simeq \frac{|t|^{-3/2}}{\pi^{3/2}|a||b|^{1/2}}\Big\{\cos bt + \varepsilon(bt)\sin bt + \ldots$$

$$\ldots+ \frac{\varepsilon(ab)}{2}\{\cos(2a-b)t + \varepsilon(bt)\sin(2a-b)t\}$$

$$\ldots- \frac{\varepsilon(ab)}{2}\{\cos(2a+b)t - \varepsilon(bt)\sin(2a+b)t\}\Big\} \qquad \text{(A VII,2)}$$

3°) Avec nos notations, la transformée de Fourier de $e^{iAt}\hat{f}(t)$ sera $f(E+A)$; nous pourrons donc déduire immédiatement les images de Fourier des expressions obtenues au 2° du tableau suivant :

$$t^{-1} \quad \to \frac{i}{2}\,\varepsilon(E)$$

$$|t|^{-1} \quad \to -\frac{1}{\pi}\,\mathrm{Log}|E| + K$$

$$|t|^{-3/2} \quad \to -\frac{1}{3}\sqrt{\frac{2}{\pi}}\,|E|^{1/2}$$

$$\frac{\varepsilon(t)}{|t|^{-3/2}} \to \frac{i}{3}\sqrt{\frac{2}{\pi}}\,|E|^{1/2}\,\varepsilon(E)$$

(voir par exemple C.Lighthill, Generalised functions...Cambridge U.P.1962, p.43, en remplaçant t par x, y par $-\frac{E}{2\pi}$, et en divisant par 2π le résultat obtenu pour tenir compte d'une différence dans la définition de la transformée de Fourier).

A) Densités d'états de volume

Le terme principal de $J_o^2(at)J_o(bt)$ ne fait intervenir que des expressions du type

$$|t|^{-3/2}(\cos At - \eta\,\varepsilon(t)\sin At) \qquad \text{avec } \eta^2 = 1$$

dont l'image de Fourier est :

$$-\frac{1}{3}\sqrt{\frac{2}{\pi}}\left[|E+A|^{\frac{1}{2}}Y(\eta(E+A)) + |E-A|^{\frac{1}{2}}Y(-\eta(E-A))\right]$$

L'image de Fourier F(E) du terme principal de $J_o^2(at)J_o(bt)$ est donc donnée par :

$$-\frac{3\pi^2|a||b|^{\frac{1}{2}}}{\sqrt{2}}F(E) = \left[|E+b|^{\frac{1}{2}}Y(-\varepsilon(b)(E+b)) + |E-b|^{\frac{1}{2}}Y(\varepsilon(b)(E-b))\right]$$

$$+\frac{\varepsilon(ab)}{2}\left[|E+2a-b|^{\frac{1}{2}}Y(-\varepsilon(b)(E+2a-b)) + |E-2a+b|^{\frac{1}{2}}Y(\varepsilon(b)(E-2a+b))\right]$$

$$-\frac{\varepsilon(ab)}{2}\left[|E+2a+b|^{\frac{1}{2}}Y(\varepsilon(b)(E+2a+b)) + |E-2a-b|^{\frac{1}{2}}Y(-\varepsilon(b)(E-2a-b))\right]$$

(A VII,3)

B) Densités d'états de surface

On trouve de même que les images de Fourier de

$$\frac{\cos At}{|t|} \quad \text{et} \quad \frac{\varepsilon(t)\sin At}{|t|}$$

sont :

$$-\frac{1}{2\pi}\,\mathrm{Log}|E^2-A^2| + K \qquad \frac{1}{2}\varepsilon(A)\chi(A;E)$$

d'où pour G(E), image du terme principal de $J_o(at)J_o(bt)\cos ct$

$$4\pi^2|ab|^{\frac{1}{2}}G(E) = -\mathrm{Log}|E^2-\{a+c-\varepsilon(ab)b\}^2| - \mathrm{Log}|E^2-\{a-c-\varepsilon(ab)b\}^2| + K$$

$$...+ \pi\,\varepsilon(a)\varepsilon\{a+c+\varepsilon(ab)b\}\chi\{a+c+\varepsilon(ab)b;E)\}$$

$$...+ \pi\,\varepsilon(a)\varepsilon\{a-c+\varepsilon(ab)b\}\chi\{a-c+\varepsilon(ab)b;E)\} \qquad \text{(A VII,4)}$$

o o
o

APPENDICE A VIII

PHASE STATIONNAIRE A PLUSIEURS VARIABLES

Si les points critiques (θ_j^c) de $X((\theta_j))$ sont réguliers, on peut les isoler au moyen d'une partition C^∞ de l'unité et décomposer $\hat{f}(t)$

$$\hat{f}(t) = \frac{1}{(2\pi)^n} \int_n e^{-itX((\theta_j))} \, d(\theta_j) \qquad \begin{matrix} 1 \leq j \leq n \\ n = 2 \text{ ou } 3 \end{matrix}$$

en la somme d'une fonction C^∞ de t et d'intégrales portant sur des domaines ne contenant chacun qu'un seul point critique (θ_i^c) ; si $\hat{f}((\theta_i^c);t)$ est le développement asymptotique de l'intégrale attachée à (θ_i^c), et $f((\theta_i^c);E)$ son image de Fourier, on pourra écrire, à une fonction C^∞ près :

$$\hat{f}(t) \simeq \sum_{(\theta_i^c)} \hat{f}((\theta_i^c);t)$$

et

$$f(E) \simeq \sum_{(\theta_i^c)} f((\theta_i^c);E)$$

Nous sommes donc amenés à étudier séparément la contribution de chaque point critique ; nous devons distinguer entre ceux au voisinage desquels X est analytique, et ceux qui correspondent à des branchements.

I. POINTS CRITIQUES ANALYTIQUES

Nous nous bornons à transcrire les développements asymptotiques d'intégrales doubles établis par J.Fokke dans Berichte... Akademie der Wissen schaften zu Leipzig 101, 3, (1954) p.1 ; l'extension aux intégrales triples est immédiate.

A) Intégrales doubles

Si (θ_i^c) est un point régulier, le développement de Taylor de $X((\theta_i))$ au voisinage de (θ_i^c) s'écrira :

$$X((\theta_i)) = X((\theta_i^c)) + \sum_1^2 \varepsilon_i a_i h_i^2 + \ldots$$

avec $\varepsilon_i^2 = 1$, $a_i > 0$, les variables h_i se déduisant des $\theta_j - \theta_j^c$ par la transformation orthogonale qui ramène la forme quadratique tangente (non dégénérée par hypothèse) à ses axes principaux.

Nous poserons $E_c = X((\theta_i^c))$ et $\sigma = \varepsilon_1 + \varepsilon_2$; on peut définir localement un système de coordonnées $u_i(h_1, h_2)$ tel que

$$X((\theta_i)) = E_o + \sum_1^2 \varepsilon_i a_i u_i^2$$

le Jacobien de la transformation est une fonction analytique des u_i :

$$\frac{D(\theta_1,\theta_2)}{D(u_1,u_2)} = \sum_{\ell_1,\ell_2} A(\ell_1,\ell_2) u_1^{\ell_1} u_2^{\ell_2}$$

avec $A(0,0) = 1$, les ℓ_i étant des entiers positifs.
On a alors :

$$\hat{f}((\theta_i^c);t) \simeq \frac{e^{-iE_o t}}{4\pi^2 (a_1 a_2)^{1/2}} \sum_{p=0}^{\infty} \frac{B(p)}{|t|^{p+1}} \left[\cos(2p+1)\tfrac{\pi}{4}\sigma - i \sin(2p+1)\tfrac{\pi}{4}\sigma \; \varepsilon(t) \right]$$

avec

$$B(p) = \sum_{\ell_1+\ell_2=p} \frac{A(2\ell_1, 2\ell_2)}{a_1^{\ell_1} a_2^{\ell_2}} \Gamma(\ell_1+\tfrac{1}{2}) \Gamma(\ell_2+\tfrac{1}{2})$$

Γ représentant la fonction Eulérienne.

Une table d'images de Fourier donne alors :

$$f((\theta_i^c);E) \simeq -\frac{1}{8\pi^3 (a_1 a_2)^{1/2}} \sum_{q=0}^{\infty} \frac{(-1)^q B(2q)}{(2q)!} \left[2\cos(4q+1)\tfrac{\pi}{4}\sigma \right.$$

$$\left. \cdot \; |E-E_o|^{2q} (\mathrm{Log}|E-E_o| + C_q) - \pi \sin(4q+1)\tfrac{\pi}{4}\sigma \, |E-E_o|^{2q} \varepsilon(E-E_o) \right]$$

$$- \frac{1}{8\pi^3 (a_1 a_2)^{1/2}} \sum_{q=0}^{\infty} \frac{(-1)^q B(2q+1)}{(2q+1)!} \left[2\sin(4q+2)\tfrac{\pi}{4}\sigma \right.$$

$$\left. \cdot \; |E-E_o|^{2q+1} (\mathrm{Log}|E-E_o| + C_q') + \pi \cos(4q+2)\tfrac{\pi}{4}\sigma \; (E-E_o)^{2q+1} \right]$$

La présence de deux constantes arbitraires C_q et C'_q traduit le fait que la transformée de Fourier de $t^{-(p+1)}\varepsilon(t)$ n'est définie qu'à un multiple de $\delta^{(p)}(t)$ près ; compte tenu de $B(0) = \pi$ on retrouve les formules du texte relatives au terme principal de chaque développement.

B) Intégrales triples

Les justifications des résultats exposés en A s'étendent immédiatement aux cas de trois variables ; avec les modifications évidentes des définitions résultant de l'introduction d'une troisième variable, nous aurons :

$$\hat{f}((\theta_i^c);t) \simeq \frac{e^{-iE_o t}}{8\pi^3(a_1a_2a_3)^{1/2}} \sum_{p=0}^{\infty} \frac{B(p)}{|t|^{p+3/2}}\left[\cos(2p+1)\sigma\frac{\pi}{4} - i\varepsilon(t)\sin(2p+1)\frac{\pi}{4}\sigma\right]$$

avec $\sigma = \varepsilon_1+\varepsilon_2+\varepsilon_3$

et

$$B(p) = \sum_{\ell_1+\ell_2+\ell_3=p} \frac{A(2\ell_1,2\ell_2,2\ell_3)}{a_1^{\ell_1}a_2^{\ell_2}a_3^{\ell_3}} \Gamma(\ell_1+\tfrac{1}{2})\Gamma(\ell_2+\tfrac{1}{2})\Gamma(\ell_3+\tfrac{1}{2})$$

d'où

$$f((\theta_i^c);E) = \frac{1}{8\pi^3(a_1a_2a_3)^{1/2}} \sum_{p=0}^{\infty} B(p)\Gamma(-p-\tfrac{1}{2})|E-E_o|^{p+\frac{1}{2}} \cdot$$

$$\left\{\cos(2p+1)\frac{\pi}{4}(\sigma-1)Y(E_o-E) + \cos(2p+1)\frac{\pi}{4}(\sigma+1).Y(E-E_o)\right\}$$

avec $B(0) = \pi^{3/2}$ on retrouve les résultats du texte.

II. BRANCHEMENTS DANS LA PHASE

Nous n'étudierons que le cas d'une intégrale double et d'un branchement d'ordre 2 dans la phase. Plus précidément, nous supposerons que l'on a :

$$X(\theta_1,\theta_2) = \sqrt{Z(\theta_1,\theta_2)}$$

$$Z(\theta_1^c,\theta_2^c) = 0 \qquad \nabla Z(\theta_1^c,\theta_2^c) = 0$$

et que la forme quadratique tangente à Z en (θ_1^c,θ_2^c) est positive non dégénérée ; le cas où cette forme aurait deux valeurs propres réelles distinctes se traiterait de manière analogue ; enfin si $\nabla Z(\theta_1^c,\theta_2^c) \neq 0$ on verrait facilement que (θ_1^c,θ_2^c) ne contribue pas au développement.

Exposons le résultat avant d'en esquisser la démonstration, après une éventuelle transformation orthogonale, on peut écrire (notations du § I) :

$$Z(\theta_1,\theta_2) = a_1 h_1^2 + a_2 h_2^2 + \ldots \qquad a_i > 0$$

et définir de nouvelles coordonnées u_i telles que

$$Z(\theta_1,\theta_2) = a_1 u_1^2 + a_2 u_2^2$$

en désignant par $A(\ell,m)$ les coefficients de la série de Taylor de $\frac{D(\theta_1,\theta_2)}{D(u_1,u_2)}$, et en posant pour tout entier positif p :

$$B(p) = \frac{2}{\sqrt{a_1 a_2}} \frac{1}{\Gamma(p+1)} \sum_{\ell+m=p} \frac{A(2\ell,2m)}{a_1^{\ell} a_2^{m}} \Gamma(\ell+\tfrac{1}{2})\Gamma(m+\tfrac{1}{2})$$

on obtient :

$$\hat{f}((\theta_i^c);t) = \frac{1}{4\pi^2} \sum_{p=0}^{\infty} (-1)^{p+1}\Gamma(2p+2)B(p)t^{-2p-2}$$

et par transformation de Fourier :

$$f((\theta_i^c);E) = \frac{1}{4\pi} \sum_{p=0}^{\infty} B(p)|E|^{2p+1}$$

Pour établir le résultat relatif à $\hat{f}((\theta_i^c);t)$, on commence par chercher la contribution de (θ_i^c) au développement asymptotique de $f(\frac{Z}{i})$ pour $|Z| > 1$ et $|\arg Z| < \frac{\pi}{2}$, c'est-à-dire le développement de

$$\frac{1}{4\pi^2} \int_{(2)} e^{-it\sqrt{Z((\theta_i))}} \phi_c((\theta_i))d(\theta_i)$$

où ϕ_c est la fonction de la partition de l'unité qui isole (θ_i^c) ; après passage aux coordonnées u_i, puis à des coordonnées polaires :

$$u_1 = \frac{r}{\sqrt{a_1}} \cos \omega \qquad u_2 = \frac{r}{\sqrt{a_2}} \sin \omega$$

et en supposant $\phi_c((\theta_i))$ choisi de sorte que sa transformée $\tilde{\phi}_c$ soit purement radiale, on effectue l'intégration angulaire, ce qui fournit les coefficients B(p) et l'égalité

$$\frac{1}{4\pi^2} \int_{(2)} e^{-it\sqrt{Z((\theta_i))}} \phi_c((\theta_i))d(\theta_i) =$$

$$\frac{1}{4\pi^2} \sum_{p=0}^{\infty} B(p) \int_0^{\infty} e^{-Zr} \tilde{\phi}_c(r) r^{2p+1} dr$$

On montre alors que pour tout entier m positif

$$\left| \int_0^{\infty} e^{-Zr} r^{2p+1} \tilde{\phi}_c(r)dr - \frac{\Gamma(p+2)}{Z^{2p+2}} \right| \leq \frac{A_m}{|Z|^m}$$

et que cette majoration est uniforme pour $|\text{Arg } Z| \leq \frac{\pi}{2}$ ce qui permet de poser Z = it, t réel et d'obtenir le développement déjà indiqué.

o o
o

APPENDICE A IX

POLYNOMES ORTHOGONAUX ET MOMENTS

La suite des polynômes $D_\ell(x)$ orthonormaux par rapport à une mesure $d\sigma$ de moments $\mu_o, \mu_1, \ldots, \mu_n \ldots$ s'obtient de la manière suivante :

Posons pour ℓ entier ≥ 1

$$\Delta_\ell = \det(\delta_{ij}) \quad 0 \leq i \leq \ell \quad 0 \leq j \leq \ell$$

avec $\delta_{i,j} = \mu_{i+j}$

Désignons par $\tilde{D}_\ell(x)$ le polynôme en x obtenu en substituant à la dernière ligne de Δ_ℓ la suite

$$1, x, \ldots, x^\ell$$

Les polynômes $\tilde{D}_o(x) = 1$ et $\tilde{D}_\ell(x)$ $\ell \geq 1$ forment une suite de polynômes orthogonaux par rapport à $d\sigma$.

En posant $D_o(x) = \mu_o^{-1/2}$ et

$$D_\ell(x) = \frac{\tilde{D}_\ell(x)}{\sqrt{\Delta_\ell \ \Delta_{\ell-1}}} \qquad \ell \geq 1$$

on obtient la suite des polynômes orthogonaux.

La suite des polynômes orthonormaux pour $(b-t)(t-a)d\sigma(t)$ se déduit de la construction précédente en posant :

$$\delta_{ij} = -ab\ \mu_{i+j} + (a+b)\mu_{i+j+1} - \mu_{i+j+2}$$

o o
o

APPENDICE A X

MOMENTS D'UNE DIFFERENCE DE DENSITES D'ETATS

Nous nous proposons dans cet appendice de montrer sur un exemple qu'il n'est pas possible, à partir des n+1 premiers moments $\mu'_o,\ldots,\mu'_n$ et $\mu''_o,\ldots,\mu''_n$ de deux mesures positives, de déterminer les n+1 premiers moments $\mu^o_o,\ldots,\mu^o_n$ de leur borne inférieure. Nous nous limitons à un problème à 3 moments, et partons de la mesure $d\sigma$ concentrée sur $\{-\pi,+\pi\}$ définie sur cet intervalle par une densité égale à sin x. Nous prenons pour $d\sigma'$ et $d\sigma''$ respectivement les parties positive et négative de $d\sigma$. $d\sigma'$ a pour densité 0 si $-\pi \leq x \leq 0$ et sin x pour $0 \leq x \leq \pi$, $d\sigma''$ a pour densité -sin x pour $-\pi \leq x \leq 0$ et 0 si $0 \leq x \leq \pi$, $d\sigma'$ et $d\sigma''$ étant étrangères ont pour borne inférieure la mesure 0 qui a pour point représentatif P_o l'origine dans R^3.

Les points représentatifs P' et P" de $d\sigma'$ et $d\sigma''$ ont pour coordonnées les moments de $d\sigma'$ et $d\sigma''$ soit :

$$P'(2,\pi,\pi^2-4) \; ; \quad P''(2,-\pi,\pi^2-4)$$

Le cône Γ des moments est défini par

$$x_1^2-x_ox_2 \leq 0 \qquad x_o \geq 0 \qquad |x_1| \leq \pi \qquad x_2-\pi^2x_o \leq 0$$

Nous nous proposons de calculer les coordonnées de $P = \inf(P',P'')$ et de montrer que $P \neq P_o$.

Pour celà nous devons construire l'intersection des cônes Γ' et Γ'' opposés à Γ et de sommets respectifs P' et P". Le point P sera le point de cette intersection, intérieur à Γ et dont la coordonnée x_o sera maximum.

On voit immédiatement que P est sur la section plane commune de Γ' et Γ'' par $x_1 = 0$, sur un arc de l'hyperbole

$$(x_o-2)(x_2-\pi^2+4) = \pi^2$$

et l'on trouve :

$$P\left(2 - \frac{\pi^2}{\pi^2-4},0,0\right) \neq P_o(0,0,0)$$

On a représenté sur la figure 17 la projection sur $x_1 = 0$ de Γ, Γ' et Γ'' ainsi que la portion de l'intersection de Γ' et Γ'' contenue dans ce plan. Notons que dans cette représentation Γ' et Γ'' ont mêmes contours apparents.

Remarquons que P étant sur une génératrice de Γ, il n'y a qu'une seule mesure ayant P pour point représentatif ; c'est d'ailleurs la masse $2 - \frac{\pi^2}{\pi^2-4}$ placée à l'origine.

o o
o

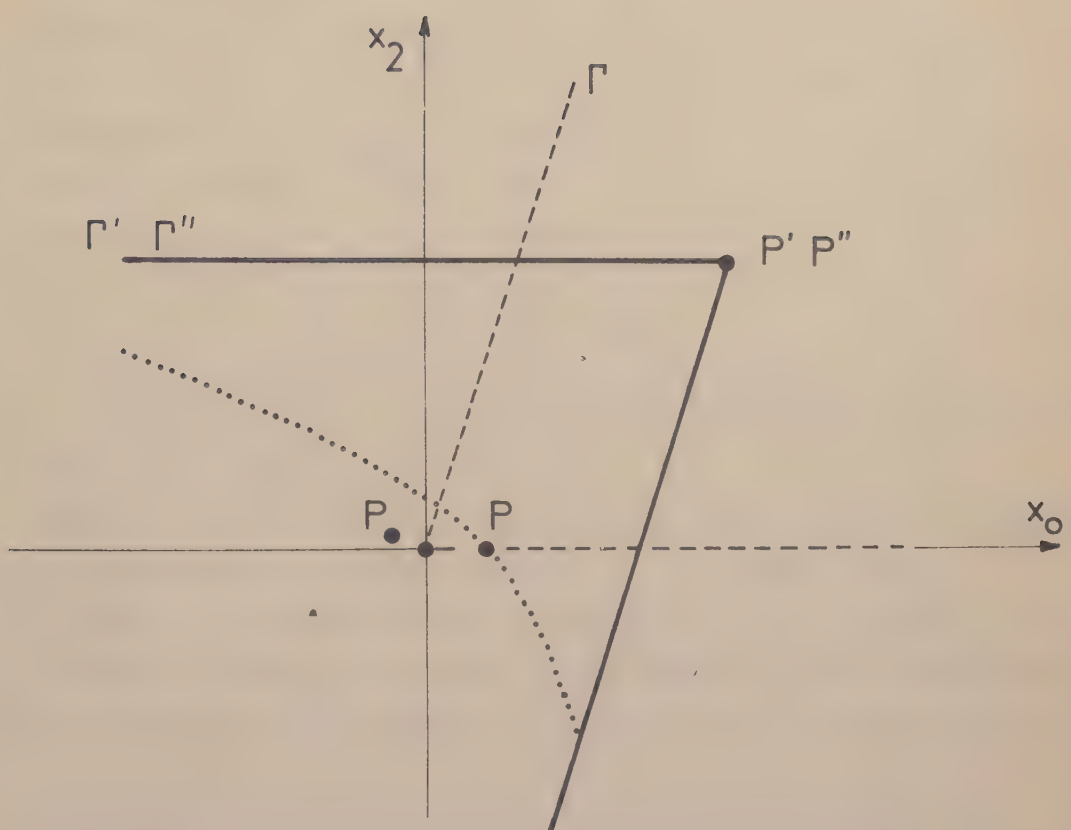


Fig.17

On a dessiné en traits pleins les contours apparents communs à Γ' et Γ'' et en pointillé la portion de leur intersection située dans $x_1 = o$. En tirets, les contours apparents de Γ.

B I B L I O G R A P H I E

1) P. HARTMANN , Act. Crystallogr. 9, 568 (1956).
Bull. Soc. Fran. Min. Crist. 82, 158 (1959).

2) C. THIBAUDIER, J. Phys. 30, 355 (1969).

3) J. BARDEEN, Phys. Rev. 49, 653 (1936).

4) W. SHOCKLEY, Phys. Rev., 56, 317 (1939).

5) I. TAMM, Z. Physik., 94, 717 (1935).

6) C.B. DUKE, Gen. El. Report, 68 C, 331 (1968).

7) T.L. LOUCKS et P.H. CUTLER, J.P.C.S., 25, 105 (1964).

8) BREGER et SCHUCHOVITZKI, Acta Physiochimica, USSR, 21, 13 (1946).

9) C. THIBAUDIER, J. Phys. 27, 671 (1966).

10) J. FRIEDEL, In polarisation, Matière, rayonnement, Soc. Fran. Phys. Paris(1969)

11) R.E. PEIERLS, Quantum Theory of Solids, p. 79, Oxford (1956).

12) J.A. SHOHAT, J.D. TAMARKIN, Math. Surveys, n°1 A.M.S. New York (1943).

13) P. HALMOS, Introduction to Hilbert Space Theory, p.55 New York (1951).

14) M.H. STONE, Linear Transformations... A.M.S. Coll. Pub. Vol. XV, p.59 New York (1964).

15) B. VAN DER WAERDEN, Moderne Algebra Vol. II, p.15 New York (1950).

16) H. WEBER, Traité d'algèbre supérieure, p. 359 Paris (1898).

17) G. TOULOUSE, Sol. State Commun. 4, 593 (1966).

18) J. DIEUDONNE, Eléments d'analyse, Vol. II, p. 383, Paris (1968).

19) M.H. STONE, Loc. Cit , p. 247.

20) F. CYPOT-LACKMANN, Thèse Orsay (1968).

21) J. DIEUDONNE, Loc. Cit., p. 279.

22) M. PLANCHEREL et G. POLYA, Comment. Math. Helvet. 9, 224 (1937).

23) W. FELLER, An Introduction to probability Theory, Vol. I, p. 67.New York (1961)

24) N. BOURBAKI, Algèbre ch. V, p. 185, Paris (1950).

25) L. VAN HOVE, Phys. Rev. 89, 1189 (1953).

26) J.C. PHILLIPS, Phys. Rev. 104, 1263 (1956).

27) G. TOURAND, M. BREUIL, J. Phys. 32, 813 (1971).

28) V.N. NITSOVICH, Fiz. Met. (6), 1, 23 (1958).

29) J. FOCKE Berichte...Akad.Wiss. Leipzig, 101, 3, p.1 (1954).

30) M.J. LIGHTHILL, Introduction to Fourier Analysis ...Cambridge (1962).

31) E. JA NKE et F.EMDE, tables of functions, New York (1945).

32) A.A. MARADUDIN, E.W. MONTROLL, et G.H. WEISS, Sol. State Phys., supt.3(1963).

33) F. CYROT-LACKMANN, Loc. Cit. Appendice A.1.

34) M.G. KREIN, A.M.S. Translat. Ser. 2, 12, 1.

35) N.I. AKHIEZER, the classical moment problem, New York, (1965).

36) S.J. KARLIN et W.J. STUDDEN, Tchebycheff Systems.. New York (1966).